

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
 United States Patent and Trademark
 Office
 Box PCT
 Washington, D.C.20231
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 15 September 2000 (15.09.00)	
International application No. PCT/JP00/00562	Applicant's or agent's file reference N1127PCT
International filing date (day/month/year) 02 February 2000 (02.02.00)	Priority date (day/month/year) 05 February 1999 (05.02.99)
Applicant SATO, Kenji et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 02 August 2000 (02.08.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Kiwa Mpay Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)



PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 N1127PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/00562	国際出願日 (日.月.年) 02.02.00	優先日 (日.月.年) 05.02.99
出願人(氏名又は名称) 株式会社 ジャパンエナジー		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

- a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。
☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
- b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。
☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
 第 1 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。 ☐ なし
☒ 出願人は図を示さなかった。
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L33/00, 21/322, 21/385, H01S5/327

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L33/00, 21/22-21/24, 21/322, 21/34-21/40,
H01S5/30-5/347

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1965-1996

日本国公開実用新案公報 1971-2000

日本国実用新案登録公報 1996-2000

日本国登録実用新案公報 1994-2000

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 1-169933, A (日本板硝子株式会社) 5.7月. 1989 (05.07.89) 第3頁左上欄第11-13行 (ファミリーなし)	1-7
Y A	US, 4295148, A (Marine et al.) 13.10月. 1981 (13.10.81) & GB, 2017404, A DE, 2911011, A JP, 54-130890, A FR, 2420848, A	1-7 8-48

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.04.00

国際調査報告の発送日

16.05.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

近藤 幸浩

2K

8422

電話番号 03-3581-1101 内線 3253

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C (続き) . 関連すると認められる文献			関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示		
	CA, 1138558, A		
Y A	JP, 61-268079, A (スタンレー電気株式会社) (27. 11. 86) 第2頁右上欄第14行-左下欄第9行 (ファミリーなし)	27. 11月. 1986	1-7 8-48
A	JP, 49-34267, B1 (株式会社日立製作所) (12. 09. 74) (ファミリーなし)	12. 9月. 1974	1-48
A	JP, 59-172279, A (三洋電機株式会社) (28. 09. 84) (ファミリーなし)	28. 9月. 1984	23-28
A	JP, 6-224473, A (財団法人半導体研究振興会) (12. 08. 94) 段落0010, 0019 (ファミリーなし)	12. 8月. 1994	23-28
A	JP, 9-255499, A (日本電気株式会社) (30. 09. 97) 段落0038, 0039 (ファミリーなし)	30. 9月. 1997	23-28
Y	JP, 52-144988, A (東京芝浦電気株式会社) (02. 12. 77) 第2図 (ファミリーなし)	2. 12月. 1977	43-48

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00562

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L33/00, 21/322, 21/385, H01S5/327

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L33/00, 21/22-21/24, 21/322, 21/34-21/40,
H01S5/30-5/347

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1965-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 1-169933, A (Nippon Sheet Glass Company, Limited), 05 July, 1989 (05.07.89), page 3, upper left column, lines 11 to 13 (Family: none)	1-7
Y A	US, 4295148, A (Marine et al.), 13 October, 1981 (13.10.81) & GB, 2017404, A DE, 2911011, A JP, 54-130890, A FR, 2420848, A CA, 1138558, A	1-7 8-48
Y A	JP, 61-268079, A (Stanley Electric Co., Ltd.), 27 November, 1986 (27.11.86), page 2, upper right column, line 14 to lower left column, line 9 (Family: none)	1-7 8-48
A	JP, 49-34267, B1 (Hitachi, Ltd.), 12 September, 1974 (12.09.74) (Family: none)	1-48
A	JP, 59-172279, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 28 September, 1984 (28.09.84) (Family: none)	23-28

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 26 April, 2000 (26.04.00)	Date of mailing of the international search report 16 May, 2000 (16.05.00)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (COPY)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00562

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6 -224473, A (Semiconductor Research Foundation), 12 August, 1994 (12.08.94), Par. Nos. 0010, 0019 (Family: none)	23-28
A	JP, 9 -255499, A (NEC Corporation), 30 September, 1997 (30.09.97), Par. Nos. 0038, 0039 (Family: none)	23-28
Y	JP, 52 -144988, A (Tokyo Shibaura Denki K.K.), 02 December, 1977 (02.12.77), Fig. 2 (Family: none)	43-48

)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

P C T

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

RECT 27 APR 2001

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 N1127PCT	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/00562	国際出願日 (日.月.年) 02.02.00	優先日 (日.月.年) 05.02.99
国際特許分類 (IPC) Int. C17 H01L33/00, 21/322, 21/385, H01S5/327		
出願人 (氏名又は名称) 株式会社 ジャパンエナジー		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。
- ☒ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で 3 ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 02.08.00	国際予備審査報告を作成した日 16.04.01	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 近藤 幸浩 印	2K 8422
電話番号 03-3581-1101 内線 3253		

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。PCT規則70.16, 70.17)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書 第 1-36 ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 請求の範囲 第 7-42 項、 出願時に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 請求の範囲 第 2-6 項、 28.12.00 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 図面 第 1-5 ~~ページ~~図、 出願時に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 _____ ページ
☒ 請求の範囲 第 1, 43-48 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)

請求の範囲 2-42

有

請求の範囲

無

進歩性(IS)

請求の範囲 6-42

有

請求の範囲 2-5

無

産業上の利用可能性(IA)

請求の範囲 2-42

有

請求の範囲

無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

請求の範囲2-5について

文献1 (JP, 1-169933, A(日本板硝子株式会社))

5.7月.1989 (05.07.89))

文献2 (US, 4295148, A(Marine et al.))

13.10月.1981 (13.10.81))

文献3 (JP, 61-268079, A(スタンレー電気株式会社))

27.11月.1986 (27.11.86))

文献9 (JP, 9-255499, A(日本電気株式会社))

30.9月.1997 (30.09.97))

文献10 (JP, 8-222524, A(株式会社ジャパンエナジー))

30.8月.1996 (30.08.96))

文献2 (特にクレーム3および4の記載を参照) にはA1, In原子をp型2-6族半導体基板に拡散させることが記載されている。また、引用文献3 (特に第5図参照) には、pn接合を有する2-6族半導体光電変換素子が記載されており、引用文献2に記載された拡散技術を用いてpn接合を有する2-6族半導体光電変換素子を得ることは当業者に自明である。

そして、引用文献1に記載されているように、半導体の構造欠陥が少ない方が素子動作上好ましいことは周知の事項であり、当業者は必要とされる素子の性能に応じた半導体材料の構造欠陥密度を、実験などの通常の技術的活動を通じて適宜選択しうるものと認められる。また、例えば文献9 (特に段落0003の記載を参照) にも記載されているように、エッチピット密度で欠陥量を評価することは周知の技術であり、例えば文献10 (特に段落0005の記載を参照) にも記載されているように、析出物が少ない方が素子動作上好ましいことは周知の事項である。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

請求の範囲

1. (削除)
2. (補正後) 周期表第12(2B)族元素および第16(6B)族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、第1の導電型の前記基板を第2の導電型にする元素を含む拡散源を前記基板表面に配置し、当該拡散源に熱処理を施して熱拡散によりpn接合を形成し、前記基板の表裏に電極を形成してなる光電変換機能素子において、前記基板の転位密度が $20,000/\text{cm}^2$ 以下または前記基板を 90°C から 130°C の水酸化ナトリウム水溶液でエッチングして得られるピットの密度が $20,000$ 個 $/\text{cm}^2$ 以下であることを特徴とする光電変換機能素子。
3. (補正後) 前記pn接合の界面における析出物の密度が $50,000$ 個 $/\text{cm}^2$ 以下であることを特徴とする請求項2に記載の光電変換機能素子。
4. (補正後) 前記pn接合の界面において、倍率100倍から200倍の光学顕微鏡の焦点視野内で観察できる粒径が $0.3\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ である析出物の密度は、 $100,000$ 個 $/\text{cm}^2$ 以下であることを特徴とする請求項2または請求項3に記載の光電変換機能素子。
5. (補正後) 前記基板が、ZnTe、ZnSe、ZnOの何れかで形成されていることを特徴とする請求項2から請求項4の何れかに記載の光電変換機能素子。
6. (補正後) 前記pn接合の界面を挟む両側の発光領域から発生される光の波長がそれぞれ異なることを特徴とする請求項2から請求項5の何れかに記載の光電変換機能素子。
7. 前記基板がp型ZnTe、前記拡散源がAl、Ga、Inまたはこれらを含む合金である場合に形成されるpn接合の界面を挟んで、前記拡散源側の発光領域から発生される光は波長 550nm から 700nm の緑色光から赤色光であり、前記基板側の発光領域から発生される光は波長 580nm から 700nm の黄色光から赤色光であることを特徴とする請求項6に記載の光電変換機能素子。
8. 周期表第12(2B)族元素および第16(6B)族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、第1の導電型の前記基板を第2の導電型にする元素を含む拡散源を前記基板表面に配置し、当該拡散源に熱処理を施して熱拡散によりpn

THIS PAGE BLANK (USPTO)

35. 周期表第12(2B)族元素および第16(6B)族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、第1の導電型の前記基板を第2の導電型にする元素を含む拡散源を基板表面に配置して、当該拡散源に熱処理を施して熱拡散によりpn接合を形成し、該基板の両面に電極を設けてなる光電変換機能素子であって、

- 5 前記化合物半導体結晶基板は、キャリア濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であることを特徴とする光電変換機能素子。

36. 前記化合物半導体結晶基板は、所定量の周期律表第15(5B)族元素をドーピングして所望のキャリア濃度とされることを特徴とする請求項35に記載の光電変換機能素子。

- 10 37. 前記基板は、ZnTe, ZnSe, ZnOの何れかであることを特徴とする請求項35または請求項36の何れかに記載の光電変換機能素子。

38. 前記拡散源が、Al, GaまたはInあるいはそれらの合金であることを特徴とする請求項35または請求項37に記載の光電変換機能素子。

- 15 39. 周期表第12(2B)族元素および第16(6B)族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、第1の導電型の前記基板を第2の導電型にする元素を含む拡散源を基板表面に配置して、当該拡散源に熱処理を施して拡散によりpn接合を形成し、該基板の両面に電極を設けてなる光電変換機能素子であって、

前記拡散の深さを前記基板の表面から $0.3 \mu\text{m}$ 以上 $2.0 \mu\text{m}$ 以下としたことを特徴とする光電変換機能素子。

- 20 40. 発光中心波長が 550 nm から 570 nm であることを特徴とする請求項39に記載の光電変換機能素子。

41. 前記基板は、ZnTe, ZnSe, ZnOの何れかであることを特徴とする請求項39または請求項40に記載の光電変換機能素子。

- 25 42. 前記拡散源が、Al, GaまたはInあるいはそれらの合金であることを特徴とする請求項39から請求項41の何れかに記載の光電変換機能素子。

43. (削除)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 4 4. (削除)
- 4 5. (削除)
- 4 6. (削除)
- 4 7. (削除)
- 5 4 8. (削除)

THIS PAGE BLANK (USPTO)



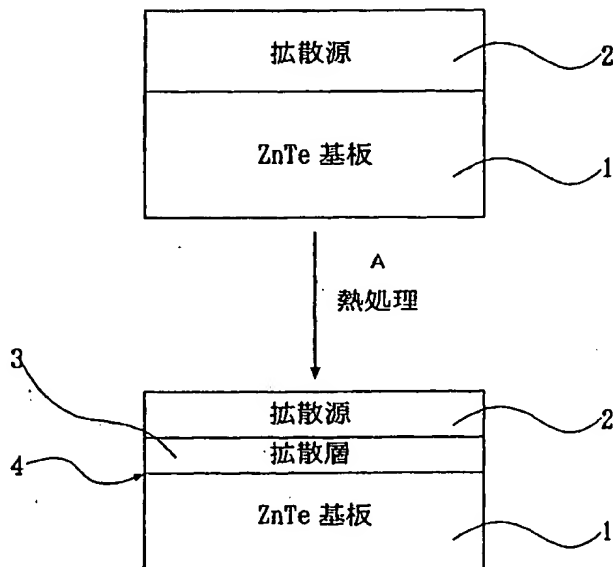
(51) 国際特許分類7 H01L 33/00, 21/322, 21/385, H01S 5/327		A1	(11) 国際公開番号 WO00/46862
			(43) 国際公開日 2000年8月10日(10.08.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/00562		(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 佐藤賢次(SATO, Kenji)[JP/JP] 荒川篤俊(ARAKAWA, Atsutoshi)[JP/JP] 花房幹夫(HANAFUSA, Mikio)[JP/JP] 野田 朗(NODA, Akira)[JP/JP] 〒335-8502 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式会社 ジャパンエナジー内 Saitama, (JP)	
(22) 国際出願日 2000年2月2日(02.02.00)		(74) 代理人 荒船博司(ARAFUNE, Hiroshi) 〒162-0832 東京都新宿区岩戸町18番地 日交神楽坂ビル5階 Tokyo, (JP)	
(30) 優先権データ 特願平11/29138 1999年2月5日(05.02.99) JP 特願平11/29150 1999年2月5日(05.02.99) JP 特願平11/282011 1999年10月1日(01.10.99) JP 特願平11/286567 1999年10月7日(07.10.99) JP 特願平11/295007 1999年10月18日(18.10.99) JP 特願平11/304228 1999年10月26日(26.10.99) JP 特願平11/311279 1999年11月1日(01.11.99) JP			
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 ジャパンエナジー (JAPAN ENERGY CORPORATION)[JP/JP] 〒105-8407東京都港区虎ノ門二丁目10番1号 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 CN, US 添付公開書類 国際調査報告書	

(54)Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION FUNCTIONAL ELEMENT AND PRODUCTION METHOD THEREOF

(54)発明の名称 光電変換機能素子およびその製造方法

(57) Abstract

A photoelectric conversion functional element which uses a compound semiconductor crystal substrate consisting of Group 12 (2B) elements and Group 16 (6B) elements in the periodic table, wherein a substrate low in dislocation density and deposition density is used, elements for forming the substrate of a first conduction type into one of a second conduction type are thermally diffused from the substrate surface to thereby form pn junctions, and electrodes are formed on the front and rear surfaces of the substrate. In addition, a diffusion source containing elements used for first conduction type-to-second conduction type conversion of the substrate is disposed on the front surface of the substrate to prevent formation of deficiencies for compensating for an impurity level formed by the elements in the substrate during a diffusion process and getter the impurities on the front surface of the substrate by means of the diffusion source. Accordingly, a conduction type of a II-VI compound semiconductor can be controlled to permit a stable production of photoelectric conversion functional elements excellent in luminous characteristics.



2...DIFFUSION SOURCE
1...ZnTe SUBSTRATE
3...DIFFUSION LAYER
A...HEAT TREATING

(57)要約

周期表第12(2B)族元素および第16(6B)族元素からなる化合物半導体結晶基板を用いた光電変換機能素子であつて、転位密度または析出物の密度が低い基板を用いるとともに、第1の導電型の前記基板を第2の導電型にする元素を基板表面より熱拡散させることによりpn接合を形成し、前記基板の表裏に電極を形成してなる光電変換機能素子である。

さらに、前記第1の導電型の前記基板を第2の導電型にする元素を含む拡散源を前記基板表面に配置して、拡散プロセス中に前記元素が前記基板中に形成する不純物準位を補償する欠陥が形成されることを阻止するとともに、前記拡散源により基板表面の不純物をゲッタリングするようにしている。

これより、II-VI族化合物半導体の導電型を制御することが可能となり、発光特性に優れた光電変換機能素子を安定して製造できるようになった。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	MN	モンゴル	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MR	モリタニア	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MX	メキシコ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MZ	モザンビーク	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国				

明細書

光電変換機能素子およびその製造方法

5 技術分野

本発明は、周期表第 12 (2B) 族元素および第 16 (6B) 族元素からなる化合物半導体結晶基板を用いて作製される LED (発光ダイオード) や LD (半導体レーザ) 等の光電変換機能素子およびその製造方法に適用して有用な技術に関する。

10

背景技術

周期表第 12 (2B) 族元素および第 16 (6B) 族元素からなる化合物半導体 (以下、II-VI 族化合物半導体という。) は、CdTe (テルル化カドミウム) を除き、一般に p 型、n 型の導電型の自由な制御が困難であるため、これら
15 の材料を用いて実用化された光電変換機能素子およびその製造方法は極めて少なく、限定された範囲に留まっている。

例えば、ZnSe 系の材料を用いて、光電変換機能素子としての発光ダイオードを作製する方法においては、GaAs 基板上に分子線エピタキシャル成長法により何層もの ZnSe 系の混晶薄膜を形成し、その後に電極を形成して pn 接合
20 型の発光ダイオードを作製している。

この発光ダイオードの作製に際して、ZnSe 系材料は、熱平衡状態では p 型半導体の制御が困難であるため、ラジカル粒子ビーム源とよばれる特殊な装置を用いて、熱平衡状態ではないエピタキシャル成長法を適用して混晶薄膜を形成していた。

25 このような ZnSe 系の材料を用いた光電変換機能素子としては、例えば 480 nm の青色 LED が試作されている。また、CdZnSe-ZnSe の量子井戸構造で青色 LD の作製が報告され、青色系デバイスとして注目されている。

しかしながら、前述したように、II-VI 族化合物半導体を用いた光電変換機能素子にあっては、II-VI 族化合物半導体の導電型の制御が困難であるという物性

に阻まれて、材料系が極めて限定されてしまい、前記ZnSe系の材料以外では、II-VI族化合物半導体を用いた光電変換機能素子は未だ実用化されるに至っていない。

また、ZnSe系材料を用いた光電変換機能素子を作製するにしても、導電型の制御を可能にするためには、エピタキシャル成長方法を用いる必要があるため生産性が低く、さらにラジカル粒子ビーム源などの高価な装置を必要とするため、製造コストも嵩むという難点を抱えていた。

そこで、発明者等は、II-VI族化合物半導体単結晶基板を用い、第1の導電型の基板を第2の導電型にする元素を含む拡散源を基板表面より熱拡散させpn接合を形成する光電変換機能素子の形成方法を提案した。

しかしながら、前記の方法で作製した光電変換機能素子の特性は、用いる基板の品質に強く依存し、発光効率の良い光電変換機能素子を安定して作製することができないという問題があった。

本発明は、上述のような問題を解決すべくなされたものであり、II-VI族化合物半導体結晶基板を用いて、発光効率の良い光電変換機能素子を安定して製造できる方法を提供することを主な目的とする。

発明の開示

まず、本発明者等は、いくつかの製造方法で作製された周期表第12(2B)族元素および第16(6B)族元素からなる化合物半導体(II-VI族化合物半導体)であるZnTe基板上に、拡散源を蒸着して熱拡散によりpn接合を形成し、その後、発光特性と基板品質(特に結晶転位)との相関関係を調べた。

その結果、高温の水酸化ナトリウム水溶液でエッチングすることで得られるピット(以下、エッチピットと称する。)の密度が20,000個/cm²以下、好ましくは、1,000個/cm²以下、特に好ましくは5,000個/cm²以下、更には2,000個/cm²以下である基板を用いて作製した発光ダイオードからは、緑色の発光を確認することができた。

一方で、エッチピットの密度が20,000個/cm²を越えている基板を用いて作製した発光ダイオードでは、発光を確認できなかった。

なお、水酸化ナトリウムによるエッチピットは、結晶中に存在する転位に起因して生じていることが別の実験で確認された。そのため、ZnTe基板では転位密度とエッチピット密度を同等に扱うことができる。

5 以上の研究結果から、発光ダイオードの発光現象は、基板表面の転位密度またはエッチピット密度に大きく依存することが判明した。

ところで、II-VI族化合物半導体中には育成方法、育成条件によって結晶内部に多くの析出物が存在することが知られている。例えば、可視発光ダイオード用の基板に用いられるII-VI族化合物半導体は、禁制帯幅が広く透明であり、光学顕微鏡によって基板内部の析出物を観察することができる。

10 そこで、析出物の密度の異なるp型ZnTe基板を用意し、例えばAlまたはInを拡散源として基板表面に蒸着し、熱拡散によりpn接合を形成した。このようにして形成された発光ダイオードの特性を比較した。倍率100~200倍の光学顕微鏡の焦点視野内で観察できたpn接合界面に存在する粒径が0.3~10 μ mの析出物の密度が、100,000個/cm²以下であるとき、好ましくは、50,000個/cm²以下であるときに、再結合によるリーク電流が少ない
15 発光効率の良い発光ダイオードを得ることができた。

一方、前記析出物の密度が100,000個/cm²を超えると、発光効率は低下した。特に、5 μ mより大きな析出物のある基板では、一桁小さい値の10,000~50,000個/cm²でもリーク電流は増加し発光効率が低下することが
20 わかった。

これより、前記リーク電流は、pn接合界面の析出物が電流の通路を形成しているために発生すると考えられる。

したがって、pn接合界面における析出物の抑制がリーク電流を低減し、発光効率を向上させるのに重要な役割を果たすものと推測される。

25 ところで、走査型電子顕微鏡での観察結果から、界面に存在する析出物の数は、光学顕微鏡で観察される数よりも一般的に少ない。

これは、析出物の大きさに依存し、析出物の大きさが1 μ m程度のときは界面に存在する析出物の密度と光学顕微鏡で観察される析出物の密度とは同程度であるが、析出物の大きさが小さいときは界面に存在する析出物の密度は光学顕微鏡

で観察される析出物の密度に比べて一桁ほど小さくなる。

そして研究の結果、接合界面に存在する析出物の数が50,000個/cm²以下であるとき、再結合によるリーク電流が少ない効率の良い光電変換機能素子を得ることができた。

5 本願に係る第1の発明は、上記知見に基づいてなされたもので、周期表第12(2B)族元素および第16(6B)族元素からなる化合物半導体結晶基板を用いる光電変換機能素子において、欠陥密度が低い基板を用いるとともに、第1の導電型の前記基板を第2の導電型にする元素を基板表面より熱拡散させることにより、前記基板の表面付近にpn接合を形成したものである。

10 これによれば、再結合によるリーク電流を低減することができ、発光効率の高い光電変換機能素子(例えば緑色発光の発光ダイオード)を安定して得ることができる。

15 なお、前記基板の導電型(第1の導電型)がp型の場合には前記熱拡散させる元素は基板をn型にする不純物(ドナー)であり、前記基板の導電型がn型の場合には前記熱拡散させる元素は基板をp型にする不純物(アクセプタ)である。

また、前記基板としては、90~130℃の水酸化ナトリウム水溶液でエッチングして得られるビットの密度が、20,000個/cm²以下、より望ましくは10,000個/cm²以下、特に好ましくは5,000個/cm²以下、更には2,000個/cm²以下のものを用いるようにするとよい。

20 なお、ZnTe基板では転位密度と水酸化ナトリウムにより現れるエッチビット密度を同等に扱うことができるので、前記基板としては、転位密度が、20,000/cm²以下、より望ましくは10,000/cm²以下、特に好ましくは5,000/cm²以下、更には2,000/cm²以下のものを用いるようにしてもよい。あるいは、前記基板をエッチングしたときに現れるエッチビットの密度は、
25 基板の転位密度と相関があるので、他のエッチング液で現れるエッチビットの密度を条件とすることもできる。

また、前記基板としては、前記pn接合の界面において、倍率100~200倍の光学顕微鏡の焦点視野内で観察できる粒径0.3~10μmの析出物の密度が100,000個/cm²以下のものを用いるようにしてもよい。

さらに、前記基板は、ZnTe、ZnSe、ZnOの何れかで形成されるようにするとよい。

前記手段によれば、前記p-n接合の界面を挟む両側の発光領域から発生される光の波長がそれぞれ異なる光電変換機能素子が得られる。

- 5 より具体的には、前記基板としてp型ZnTeを用い、第1の導電型の前記基板を第2の導電型にする元素を含む拡散源としてAl、Ga、Inまたはこれらを含む合金を用いて製造した光電変換機能素子において、p-n接合の界面を挟んで、前記拡散源側の発光領域からの光は波長550～700nmの緑色光～赤色光であり、前記基板側の発光領域からの光は波長580～700nmの黄色光～
10 赤色光である。

詳細は表1に示す通りである。

【表1】

拡散源	拡散源側の発光領域からの発光	基板側の発光領域からの発光
Alまたはこれを含む合金	波長550～630nmの緑色光～橙色光	波長580～630nmの黄色光～橙色光
Inまたはこれを含む合金	波長550～700nmの緑色光～赤色光	波長610～700nmの橙色光～赤色光
Gaまたはこれを含む合金	波長550～660nmの緑色光～橙色光	波長610～660nmの橙色光～赤色光

- さらに、本発明者等は、II-VI族化合物半導体の導電型の制御方法について検討を重ねた。そして、拡散により不純物を結晶中に導入する場合に、拡散工程で
15 空孔が形成されるのを抑えることができるならば自己補償効果を抑制し、効率よく導電型を制御することが可能になると推論した。

- この推論に基づいて研究を重ねた結果、第1の導電型を示すII-VI族化合物半導体基板表面に、該基板を第2の導電型にする元素を含んだ拡散源を配置して熱
20 拡散させることで、拡散工程中に基板表面から揮発性の高い基板の構成元素が抜け空孔が形成されるのを阻止できるとの成果を得た。

また、基板表面に残留している不純物について、拡散源に含まれる元素と不純

物との化合物が、基板の構成元素と不純物との化合物より、拡散温度において安定であれば、基板表面から不純物を取り除くことができ、基板表面の純度を上げる効果があることも分かった。

そして、前記研究の成果を踏まえて、p型ZnTe基板表面に、前記基板をn
5 型にする不純物と成り得るAlまたはInを真空中で蒸着してAlまたはInの薄膜を形成し、N₂雰囲気中で熱処理する実験を行った。

その結果、蒸着されたAlまたはInは基板表面から揮発性の高いZnが蒸発するのを防止でき、基板に空孔が発生するのを抑制する効果があることが分かった。

10 また、AlまたはInは、ZnTe基板中の酸素等の不純物と安定な化合物を形成するため、基板の表面層から不純物を取り除き、基板表面の純度を上げることが期待できる。

そして、前記AlまたはInを熱拡散させた基板の両面にオーミック電極を形成して光電変換機能素子としての発光ダイオードを試作した。この発光ダイオードは整流特性を示し、発光を確認することができた。また、前記AlまたはIn
15 を熱拡散する方法によりpn接合が形成されていることが、EBIC法(Electron Beam Induced Current Method)により確認された。

以上のことから、この方法がII-VI族化合物半導体のpn接合形成に有効であることを実証することができた。

20 また、拡散源としてAlとInを用いた場合を比較した結果、Alを用いた場合の方が、Inを用いた場合に比べ発光色がより緑色に近いことが分かった。さらにまた、Inを用いた場合は、赤色の発光が混じることも分かった。この赤色の発光は、主に、酸素不純物に起因した発光であると考えられる。すなわち、結晶中に取り込まれた酸素はTe格子位置に入り赤色で発光することが知られており、酸素がZnと結合した形で結晶中に存在していると考えられる。
25

ここで、AlやInは酸素との結合が強く、そのギブスの自由エネルギーはそれぞれアニール温度600℃付近で-1,690kJ/mol、-635kJ/molと小さく、ZnOのギブスの自由エネルギー(-260kJ/mol)に比べて安定である。また、Alの酸化物がInの酸化物に比べてより安定であることから、A

1 が ZnTe 基板中から酸素をゲッタリングする効果が大きいため、酸素に起因する赤色の発光がなかったと考えられる。

酸化物の自由エネルギーが小さな C、Si、Bi 等でも同様の効果が期待できる。

- 5 また、II-VI 族化合物半導体中の長波長側に発光ピークを持つ不純物としては酸素の他に、Au、Ag、Cu や Li 等があげられる。

Au、Ag、Cu は、Zn との化合物より Cl 等のハロゲンとの化合物の方が安定であるため、ハロゲンを含む拡散源を用いることでこれらの不純物を拡散工程で基板中より取り除くことが可能である。

- 10 次に、拡散工程の熱処理温度について、300℃から700℃の範囲にわたって種々実験を重ねた結果、低温領域ではより均一な拡散が可能であり、300～430℃の範囲で熱処理を行うことが好ましいことがわかった。

また、熱処理時間を数分から十数時間の範囲で変えて種々実験を重ねた結果、熱処理時間は Al と In それぞれにおいて規定された時間以上であればよいが、

- 15 拡散工程終了時に表面に拡散源が基板表面に残留していない場合には、良好な電流、電圧特性が得られず、発光しない場合が多いことが判明した。

これは、拡散終了時に拡散源が十分な厚さで基板表面に残っていない場合は、Zn が蒸発して基板中に空孔等の欠陥が発生するのを拡散源により十分に抑制できなかったためであると考えられる。また、基板中に存在する酸素等の不純物を
20 拡散源により十分にゲッタリングできなかったためとも考えられる。従って、拡散終了時に拡散源が十分な厚さで基板表面に残っていることが重要であることが分かった。

- 本願に係る第 2 の発明は、上記知見に基づいてなされたもので、周期表第 12 (2B) 族元素および第 16 (6B) 族元素からなる化合物半導体結晶基板を用
25 い、第 1 の導電型の前記基板を第 2 の導電型にする元素を含む拡散源の熱拡散により前記基板の表面付近に pn 接合を形成し、該基板の両面に電極を設ける工程を含む光電変換機能素子の製造方法において、前記拡散源を前記基板表面に配置して拡散工程中に前記拡散源に含まれる元素が前記基板中に形成する不純物準位を補償する欠陥が基板に形成されるのを阻止し、さらに、前記拡散源が基板表面

の不純物をゲッタリングする元素を含むようにしたものである。

これにより、自己補償効果を抑制してII-VI族化合物半導体の導電型の制御性を効率よく向上させることができるとともに、基板表面の純度を上げることができ、発光効率の良い光電変換機能素子を得ることができる。

- 5 なお、前記基板の導電型（第1の導電型）がp型の場合には前記拡散源に含まれる元素は基板をn型にする不純物（ドナー）であり、前記基板の導電型がn型の場合には前記拡散源に含まれる元素は基板をp型にする不純物（アクセプタ）である。

- 10 また、前記基板の導電型（第1の導電型）とは異なる導電型（第2の導電型）を示す準位を補償する欠陥は、空孔、または、当該空孔を含む欠陥である場合を含む。

- 15 さらに、拡散温度において、前記拡散源と基板中の不純物が結合した化合物のギブスの自由エネルギーが、前記基板の構成元素と前記不純物が結合した化合物のギブスの自由エネルギーより小さくなるような物質で前記拡散源は構成されるようにする。

または、拡散温度において、前記拡散源に含まれる元素と基板中の不純物が結合した化合物のギブスの自由エネルギーが、前記基板の構成元素と前記不純物が結合した化合物のギブスの自由エネルギーより小さくなるような元素を含むように前記拡散源は構成されるようにする。

- 20 また、基板中の不純物は、O、Li、Ag、Cu、Auの少なくとも一つである。

拡散源としては、Al、Ga、Inまたはそれらの合金、あるいは、Cl、Br、Iまたはそれらの合金を用いるとよい。

- 25 また、基板中の不純物をゲッタリングする前記拡散源に含まれる元素は、第1の導電型の前記基板を第2の導電型にする元素よりも前記基板中への拡散速度が遅い元素とするとよい。

基板中の不純物をゲッタリングする前記拡散源に含まれる元素は、B、Si、Cの少なくとも一つとすることができる。

また、前記拡散源は、スパッタリング法、抵抗加熱法、エレクトロンビーム法

の何れかの方法で真空中で基板表面に蒸着されるようにするとよい。

また、前記拡散の熱処理温度は、 $300^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ とするとよい。

さらに、前記拡散源を、 $1,000 \sim 10,000 \text{ \AA}$ 、好ましくは $1,500 \sim 5,000 \text{ \AA}$ の膜厚で形成するようにする。

- 5 また、前記拡散源は、前記拡散終了後に基板表面に所定の厚さで残留するようにするとよい。

なお、前記拡散源は、前記拡散終了後に 100 \AA 以上、好ましくは 300 \AA 以上の厚さで残留するようにする。

- 10 また、前記拡散源がAlまたはInのとき、拡散時間は、拡散時間Yと熱処理温度Tとの関係を示す関係式 $Y = 2 \times 10^5 \exp(-0.018T)$ で特定される時間よりも長くなるようにするとよい。

なお、前記基板は、ZnTeとするのが望ましい。

さらに、本発明者は、光電変換機能素子の発光特性について調査したところ、発光特性は拡散源を配置する基板の面方位に強く依存していることを発見した。

- 15 そして、種々の基板面方位に拡散源を配置して光電変換機能素子を作製し、繰り返し実験を行った。

- 20 具体的には、II-VI族化合物半導体単結晶の一つであるZnTe結晶を種々の面方位で切断して基板とし、該基板表面に拡散源Alを蒸着し、熱拡散によりpn接合を形成し、該基板の両面に電極を設けて光電変換機能素子を作製して、これらの試料について発光特性を調べた。

その結果、基板面が $(111) \text{ Te}$ 面以外である試料では、基板の略全面から発光を確認することができたが、基板面が $(111) \text{ Te}$ 面である試料からは弱い発光しか確認することができなかった。

- 25 そして、この原因を究明すべく、 $(111) \text{ Te}$ 面とその他の面を比較したところ、 $(111) \text{ Te}$ 面は基板をエッチングした後に面荒れを起こしていた。一方、 $(111) \text{ Te}$ 面以外の $(111) \text{ Zn}$ 面、 (001) 面、 (011) 面はエッチングした後も面荒れを起こしていなかった。

また、前記面荒れを起こしている表面に拡散源としてのAlを蒸着したところ、Alと基板表面の密着性が悪かった。したがって、基板中への熱拡散が部分的に

しか生じなかったと考えられる。実際に、(1 1 1) T e 面に蒸着した拡散源は容易に剥がれる現象が確認された。

また、拡散の様子を面内で調べた結果、基板面が(1 1 1) T e 面である試料では、拡散深さは均一ではなくバラツキが大きく、さらに、拡散していない部分も多く観察された。一方、基板面が(1 1 1) T e 面以外である試料では、略均一に拡散していることが判った。

以上のことから、基板表面の面荒れが拡散の不均一性をもたらし、発光特性を劣化させているとの知見を得た。したがって、良好な発光特性を得るには少なくとも表面荒れを起こさない条件でエッチングすることが重要であるとの結論に達した。

そこで、表面荒れを起こさないエッチャントを種々試したが、(1 1 1) T e 面については適当なエッチャントを見出すことはできなかった。

一方、(1 1 1) T e 面以外の面では、臭化水素酸やB r -メタノール系などのエッチャントでエッチングすることにより、比較的平坦な表面状態を得ることができると確認された。

また、基板面が(1 1 1) Z n 面、(0 0 1) 面、または(0 1 1) 面から10度以内で傾いた面である基板でも、臭化水素酸やB r -メタノール系などのエッチャントでエッチングすることにより表面荒れの無い平坦な表面を得ることができた。

本願に係る第3の発明は、上記知見に基づいてなされたもので、周期表第12(2 B) 族元素および第16(6 B) 族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、第1の導電型の前記基板を第2の導電型にする元素を含む拡散源を前記基板表面に配置し、熱拡散により前記基板の表面付近にp n接合を形成し、該基板の両面に電極を設ける工程を含む光電変換機能素子の製造方法において、エッチング後に平坦な面が得られる面方位の基板面に前記拡散源を配置するようにしたものである。

これにより、基板面方位を限定して面方位の発光特性への影響を回避して、発光効率の良好な光電変換機能素子を安定して作製することができる。

ここで、前記基板は、Z n T e、Z n S e、Z n Oの何れかであるようにする

とよい。

また、基板面が(111) Zn面、(001)面、または(011)面である基板を用いると、エッチング後に平坦な面を得ることができる。

5 または、基板面が(111) Zn面、(001)面、または(011)面から10度以内で傾いた面である基板を用いても、エッチング後に平坦な面を得ることができる。

また、前記拡散源を配置する前に、基板表面を化学的にエッチングするようにしてもよく、この場合、臭素酸系、または臭素系のエッチャントでエッチングすることが好ましい。

10 さらに、本発明者等が、光電変換素子の製造方法について検討を重ねた結果、低温(300~550℃)でかつ比較的長時間(拡散処理後に拡散源が残留していることを要する)拡散処理を行った方が均一に拡散源を構成する元素が拡散されるため、発光特性も安定することが判明した。

そして、拡散処理条件が同じならば、拡散後に拡散源を介して得られる発光特性は拡散源に起因するはずであるという推論のもと、発光特性をより安定させるのに最適な拡散源の蒸着条件を決定すべく実験を重ねた。

ここで、拡散処理条件は420℃で16時間とした。また、基板には、II-VI族化合物半導体の一つであるp型ZnTe基板を用い、拡散源にはAlを用いて実験を行った。

20 まず、前記ZnTe基板上に真空蒸着により、5nm、10nm、20nm、50nm、100nm、200nm、500nmの厚さで前記Al拡散源の薄膜を形成し、420℃で16時間の拡散処理を行い、pn接合を形成した。このとき、前記拡散条件による拡散処理終了後、何れの厚さの拡散源も基板上に残留していた。その後、前記ZnTe基板の裏面側に電極を設けて発光ダイオードとし、
25 蒸着した拡散源の厚さと拡散源を介して観察される光の発光特性との相関関係を調べた。

その結果、蒸着した拡散源の膜厚が5~50nmの場合、Al拡散源を介して観察される光は、発光強度が高くかつ安定した緑色光であったのに対し、蒸着した拡散源の膜厚が50nmを越えた場合には、黄色光の方が緑色光に比べ相対強

度が強くなり、また、全体的には発光強度が低下することが判った。

この結果より、本発明者は、黄色の発光中心は過剰なAlに起因する欠陥にあるのではないかと考えた。すなわち、Al拡散源の膜厚が増加するとZnTe基板内に拡散するAlの濃度が増加するため、ZnTe基板内にAlに起因する欠陥が増加して黄色発光の強度が増加するのではないかと推論した。

そして、前記推論に基づいて検討を重ねた結果、拡散源の膜厚を適当に制限することにより良好な発光特性を有する光電変換素子を製造することに成功した。

さらに、本発明者は、拡散源の基板への拡散距離と得られる光電変換機能素子の発光特性について検討した。そして、ZnTe基板上にAl拡散源が残っていれば拡散距離は拡散処理条件に強く依存し、Al拡散源の膜厚はほとんど影響しないことに気づいた。これより、拡散処理条件が同じならAlの拡散距離も同じになるので、pn接合位置で発光した光が基板と拡散源との界面に達したときの発光強度も同じになると考えられる。

しかし、Al拡散源を介して得られる発光強度はAl拡散源の膜厚によって異なっていた。そして、さらに検討を重ねた結果、Al拡散源の膜厚に伴ってAl拡散源の透過率が変化するためAl拡散源を介して得られる光の強度が変化することに気づいた。そこで、拡散源の膜厚を薄くして光を透過しやすくしたところ、発光強度が強かつ安定した緑色発光を得ることができた。

こうして、蒸着する拡散源の膜厚を薄くすれば、拡散処理後に残留した拡散源も極めて光透過率が高くなるので、拡散処理後に拡散源を除去して新たに透明電極を形成しなくても、拡散源を電極として利用して光取り出し効率を向上させることができた。

本願に係る第4の発明は、上記知見に基づいてなされたもので、周期表第12(2B)族元素および第16(6B)族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、第1の導電型の前記基板を第2の導電型にする元素を含む拡散源を前記基板表面に配置し、熱拡散により前記基板の表面付近にpn接合を形成し、該基板の両面に電極を設ける工程を含む光電変換機能素子の製造方法において、前記拡散源を5nmから50nmの膜厚で前記基板表面に配置するようにしたものである。

これにより、基板内に拡散される拡散源の量(濃度)を制御できるので、拡散

源に起因して基板内に形成される欠陥により発光特性が変化することを防止することができ、発光特性に優れた光電変換機能素子を生産することができる。

特に、前記拡散源の膜厚は5～20nmとするとより効果的である。これにより、拡散処理後に基板表面に残留した拡散源は十分な光透過率を有する薄さとなるので、拡散源を透過する光の強度が強くなり、ITO等の透明電極を形成しなくとも光取り出し効率が良好な光電変換機能素子を簡易な工程で比較的安価に製造することができる。

また、前記拡散の処理温度は300～550℃とするのがよい。また、前記拡散の処理時間は、前記拡散源が拡散処理後に所定の厚さ、例えば3～15nmの厚さで残留するように設定するのがよい。

ここで、前記基板は、ZnTe、ZnSe、ZnOとするとよい。さらに、前記拡散源は、Al、Ga、In、またはそれらの合金とすることができる。

次に、本発明者等は、光電変換機能素子の発光強度と拡散源を拡散させる前の基板のPL (photoluminescence) 強度との関係を調査したところ、両者は強い相関関係にあることが判った。これより、PL強度が高い基板を用いて光電変換機能素子を製造すれば、優れた発光特性を有する光電変換機能素子を得られるとの知見を得た。

そしてさらに、拡散前の基板のPL強度は、基板内のキャリア濃度に強く依存していることを発見した。

そこで、拡散前の基板のPL強度が高くなるのに最適なキャリア濃度を決定すべく、拡散前の基板のPL強度とキャリア濃度の関係について検討を重ねた。

具体的には、II-VI族化合物半導体単結晶基板に所定量のドーパントをドーピングして、キャリア濃度が $7 \times 10^{16} \sim 7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である基板を作製した。そして、それぞれの基板についてPL強度を測定し、基板のキャリア濃度との関係を調べた。その結果を図4に示す。図4より、PL強度はキャリア濃度に比例して増加するわけではなく、キャリア濃度がある値以上になると減少しているのが判る。また、前記知見より、キャリア濃度が $1 \times 10^{17} \sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の範囲である基板を用いれば、発光強度の高い光電変換機能素子を得られることが推論される。

そこで本発明者は、前記推論を確認すべく以下の実験を行った。

まず、キャリア濃度が $7 \times 10^{16} \sim 7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である基板を用いて、該基板表面に拡散源を蒸着して、熱拡散により p n 接合を形成した。その後、前記基板裏面にオーミック電極を形成して光電変換機能素子を作製し、その発光特性を
5 調べた。

その結果、キャリア濃度が $1 \times 10^{17} \sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である基板を用いて作製した光電変換機能素子は、強度の高い緑色光を発光することを確認できた。また、キャリア濃度が $3 \times 10^{17} \sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である基板を用いて作製した光電変換機能素子は、強度が高くかつ安定した緑色光を発光した。さらに、キャリア
10 ア濃度が $5 \times 10^{17} \sim 9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ である基板を用いて作製した光電変換機能素子は、より強度が高くかつ安定した緑色光を発光した。

一方、キャリア濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ より小さい基板およびキャリア濃度が $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ より大きい基板を用いて作製した光電変換機能素子は、キャリア濃度が $1 \times 10^{17} \sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である基板を用いて作製した光電変換機能
15 素子よりも発光強度が低いことが確認できた。

本願に係る第 5 の発明は、上記知見に基づいてなされたもので、周期表第 12 (2 B) 族元素および第 16 (6 B) 族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、第 1 の導電型の前記基板を第 2 の導電型にする元素を含む拡散源を前記基板表面に配置し、熱拡散により前記基板の表面付近に p n 接合を形成し、該基板の
20 両面に電極を設けてなる光電変換機能素子であって、前記基板のキャリア濃度を $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ としたものである。

ここで、前記基板は、Z n T e、Z n S e または Z n O とするとよい。さらに、前記拡散源は A l、G a、I n またはそれらの合金とするとよい。また、前記基板は、所定量の周期律表第 15 (5 B) 族元素、例えばリンをドーピングして所望の
25 キャリア濃度に行うことができる。

さらに、本発明者は、光電変換素子の発光特性を調べたところ、発光した光の大部分は基板の表面付近で吸収されてしまい、外部に放出される光がかなり弱くなっていることを発見した。

その原因は、基板を構成する Z n T e、Z n S e、Z n O 等が直接遷移型であ

ることが一因であると推測される。つまり、例えばZnTeにおいては、バンド端発光の550nmの光に対する吸収係数 a は、 $\sim 1 \times 10^4 / \text{cm}$ であり、光は1 μm の厚さ毎に $1/e$ ($e = 2.73$)に減衰するように、発光した光は通過する基板の厚みが大きくなるにつれて指数関数的に減衰してしまうのである。

- 5 したがって、バンド端発光を利用した光電変換機能素子においては、光が減衰してしまう前に、基板表面から取り出す必要がある。

以上の点についてさらに検討を加えた結果、光電変換機能素子の発光強度を高めるためには、拡散深さを、所望の強度の光を取り出すことのできる範囲内に収まるようにする必要があるとの結論を得た。

- 10 そこで、p型ZnTeを基板に用い、Alを拡散源とした場合の最適な拡散深さを決定すべく実験を行った。

- まず、p型ZnTeの基板上に拡散源としてのAlを蒸着し、熱拡散によりpn接合を形成し、基板の表裏に電極を形成して発光ダイオードを作製した。そして、その発光ダイオードをEBIC(Electron beam induced current)法で評価した結果、図5のグラフに示すように、基板のキャリア濃度と比べてドーパントのキャリア濃度は同程度か、若干低くなることが判った。また、少数キャリアの拡散長は短く0.2~0.3 μm 程度であることも判った。

- 前記の結果から、基板の最適なキャリア濃度範囲で、接合部分からn型層に形成される空乏層の厚さは0.1~0.7 μm であると推測される。そして、空乏層端から少数キャリアの再結合による発光を基板表面から取り出すためには少なくとも発光領域から表面まで $1/a$ (a は吸収係数)以内にする必要があると考えられる。

- すなわち、ZnTeの場合、 $1/a$ は1 μm であり、空乏層幅と拡散長を考慮すると、接合界面は0.3~2.0 μm の範囲に形成するのが最適であるとの知見を得た。実験の結果、拡散距離(拡散深さ)が表面から2.0 μm を越えると緑色発光が殆ど観察されず、0.3 μm 未満ではリーク電流が増大し、部分的に緑色を観察できる程度であった。このことから、前記拡散距離0.3~2.0 μm の有効性を確認することができた。なお、接合界面の位置は、SEM(secondary electron microscope)で基板の劈開面を観察し、SEM像の濃淡に

よって確認することができる。

本願に係る第6の発明は、上記知見に基づいてなされたもので、周期表第12
(2B)族元素および第16(6B)族元素からなる化合物半導体結晶基板を用
い、第1の導電型の前記基板を第2の導電型にする元素を含む拡散源を前記基板
5 表面に配置し、熱拡散により前記基板の表面付近にpn接合を形成し、該基板の
両面に電極を設けてなる光電変換機能素子であって、前記拡散の深さを前記基板
の表面から0.3 μ m以上2.0 μ m以下としたものである。

このように、拡散の深さを限定したことにより光の吸収による減衰を低減して
発光強度を高めることができる。

10 ここで、前記基板は、ZnTe、ZnSeまたはZnOとするとよい。また、
前記拡散源はAl、Ga、Inまたはそれらの合金とするとよい。

上記手段によれば、発光中心波長が550nmから570nmである光電変換
機能素子が得られる。

次に、本発明者等は、所定の大きさのチップに切断し、樹脂等によりパッケー
15 ジングした発光ダイオードについて、順方向電流を流して電流-電圧特性(I-V
特性)を評価した。その結果、低電圧領域で流れる電流または逆バイアス時に
流れる電流(漏れ電流)が多く、発光効率が余り良くないことが判った。

そこで、その原因を究明すべく考察した結果、前記の熱拡散は、拡散源を基板
表面の全面に蒸着して行うため、基板をチップに切断した際に、pn接合界面が
20 切断面に露出することとなるが、このpn接合界面の加工変質が漏れ電流の増加
に影響していると推論した。

すなわち、基板をチップに切断するためにダイシングソーが用いられるが、こ
のダイシングソーによる切断処理時に、切断面に露出したpn接合界面が変質す
るため、漏れ電流が増加してしまうと考えた。このようなpn接合界面の加工変
25 質層を除去するためには、一般的にその切断面をエッチングする方策が採られる
ことが多い。しかし、ZnTe基板の場合、Teを有効に除去するエッチング液
が存在せず、エッチング後の断面にTeが残ってしまうので、漏れ電流を十分に
低減することができなかった。

したがって、エッチング以外の方法で漏れ電流の低減を図る必要がある。本発

明者等は、漏れ電流が発生する原因をより詳細に研究した結果、問題の漏れ電流は、切断面のp n接合界面を介して流れることを突き止めた。

この研究結果から、基板の切断面にp n界面が存在しなければ切断後においても漏れ電流を抑制することができるであろうと推論した。この推論に基づいて、

- 5 切断する部分以外にのみ拡散源を蒸着して拡散を行って発光ダイオードを試作した。そして、拡散源を蒸着しなかった部分をダイシングソーで切断して発光ダイオードのチップに切り分け、そのチップのI-V特性を評価した。

- 10 その結果、前記発光ダイオードの漏れ電流は、切断前と切断後で変化がなく、切断面にp n接合界面が露出していた場合のような漏れ電流の増加がなく、発光効率を向上させ得ることを確認することができた。

- 本願に係る第6の発明は、上記知見に基づいてなされたもので、周期表第12 (2B) 族元素および第16 (6B) 族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、第1の導電型の前記基板を第2の導電型にする元素を含む拡散源を前記基板表面に配置し、熱拡散により前記基板の表面付近にp n接合を形成し、該基板の
15 両面に電極を設けてなる光電変換機能素子であって、前記p n接合は、拡散後の基板の表面に対して垂直方向の断面において接合界面が露出しないように形成したものである。

- これにより、切断面にp n接合界面が露出することがなくなり、切断面のp n接合界面を介して流れていた漏れ電流を大幅に低減して発光効率を向上させるこ
20 とができる。

なお、前記拡散源は、前記基板において、基板の周縁部から所定距離内側のみ部分的に蒸着され、該拡散源が前記電極の一方を構成するようにできる。

- ここで、前記基板は、ZnTe、ZnSe、ZnOの何れかであるようにするとよい。さらに、前記拡散源は、Al、GaまたはInあるいはそれらの合金で
25 あるようにするとよい。

また、前記光電変換機能素子は、前記基板上に、少なくとも光電変換機能素子のチップに切断する切断手段が通過する部分を覆い、前記拡散源が配置される部分が開口されたマスクを設置し、該マスクを介して、前記拡散源を部分的に蒸着し、前記拡散源を熱拡散させてp n接合を形成し、前記基板の表裏に電極を形成

した後に、前記マスクによって覆われて前記拡散源が蒸着されなかった部分を介して、所定の切断手段によりチップに切り分けるようにして光電変換機能素子を製造できる。なお、前記切断手段はダイシングソーであり、前記基板の切断手段が通過する部分は、前記ダイシングソーの刃の幅の2倍以上の幅で形成されるようにするとよい。

図面の簡単な説明

図1は、本発明に係る光電変換機能素子としての発光ダイオードの作製過程の概略を示す参考図であり、(a)は拡散源を拡散させる前の概略図で、(b)は
10 拡散させた後の概略図である。

図2は、本発明に係る発光ダイオードの概略構成と発光状況を示す概略図である。

図3は、本発明にかかる光電変換機能素子の製造方法における熱処理温度と拡散時間との関係を示すグラフである。

15 図4は、基板のPL強度とキャリア濃度の関係を示すグラフである。

図5は、拡散源を拡散させた後の基板の断面をEBIC法で測定した結果を示すグラフである。

発明を実施するため最良の形態

20 (第1の実施形態)

図1、図2を参照して、100℃の10mol% NaOH溶液に4分間浸漬することで得られる表面のエッチピットの密度が、2,000個/cm²、8,000個/cm²、60,000個/cm²であるp型ZnTe基板を用いて、該基板表面にAl拡散源を蒸着させ、該拡散源を基板内部に熱拡散させてpn接合を形成し、
25 電極を設けて作製した光電変換機能素子について説明する。

図1は、本発明に係る光電変換機能素子としての発光ダイオードの作製過程の概略を示す参考図である。なお、図2は、本発明に係る発光ダイオードの概略構成と発光状況を示す概略図である。

基板1としては、P(リン)をドーピングしてキャリア濃度を $3 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ と

したp型ZnTe単結晶基板を用いた。ポリッシングされた基板1を、アセトンで脱脂した後に、超純水で洗浄した。その後、基板1を2%のBr-メタノール溶液で5分間エッチングし、超純水による洗浄を行った後に、真空蒸着装置に設置した。

- 5 真空蒸着装置を 2×10^{-6} Torr以下の真空度まで真空排気し、拡散源2であるAlを基板表面に4,000 Åの厚さで蒸着させた。

その後、基板1を真空蒸着装置から取り出し、石英製の反応管を備え真空排気可能な拡散炉の均熱帯域に配置した。

- 10 そして、拡散炉内部を真空に排気した後、窒素ガスで置換した。この操作を数回繰り返した後、窒素ガスを流した状態で550°C、30分の熱処理を行った。

この熱処理により、拡散源2としてのAlが基板表面から2 μmの深さで内部へ拡散されてAl拡散層3が形成され、pn接合が形成される。なお、図中、符号4は基板表面から2 μmの深さの位置に形成されるpn接合界面を示している。

- 15 冷却後、当該基板1を取り出し、表面の一部に保護膜を形成し、表面に残ったAlの一部分を残してエッチングした。なお、残ったAlは表面電極となる。その後、その表面をレジストで保護した後、裏面に電極として金をメッキして、光電変換機能素子としての発光ダイオードを作製した。

エッチビット密度の異なる基板を用いて作製したこれらの発光ダイオードに所定の電流を流し、発光特性を比較した。

- 20 表面のエッチビット密度が、2,000個/cm²、8,000個/cm²の基板を用いて作製した発光ダイオードでは、pn接合界面4を挟んで、Al拡散層3側の発光領域a1において緑色から橙色にかけての波長範囲(550~630 nm)で発光L1が観察された。

- 25 また、pn接合界面4を挟んで、基板1側の発光領域a2において黄色から橙色にかけての波長範囲(580~630 nm)で発光L2が観察された。

一方、表面のエッチビット密度が、60,000個/cm²の基板を用いて作製した発光ダイオードからは何れの発光領域においても発光を確認できなかった。

(第2の実施形態)

図1、図2を参照して、表面の析出物の密度が数個/cm²、4,000個/cm²

m^2 、50,000個/ cm^2 、200,000個/ cm^2 であるp型ZnTe基板を用いて、該基板表面にAl拡散源を蒸着させ、該拡散源を基板内部に熱拡散させてpn接合を形成し、電極を設けて作製した光電変換機能素子について説明する。

各試料について、前記第1の実施形態と同様に、基板の洗浄、拡散源の蒸着、
5 熱処理（熱拡散）、電極形成を行い、光電変換機能素子としての発光ダイオードを作製した。

これらの発光ダイオードに電流を流し、発光特性を比較したところ、すべての発光ダイオードで緑色から黄色にかけての発光が確認された。

pn接合界面4を挟んで、Al拡散層3側の発光領域a1について、それぞれ
10 の発光ダイオードの電流電圧特性を比較した結果、表面の析出物の密度が、数個/ cm^2 、4,000個/ cm^2 、50,000個/ cm^2 の基板を用いて作製した発光ダイオードは、電圧が1Vから1.2Vの範囲で電流が急激に立ち上がり、それ以下の電圧ではほとんど電流が流れなかった。そして、発光は電圧が2Vから2.4Vの範囲で始まり、発光効率も約1%と高かった。

15 なお、pn接合界面4を挟んで、Al拡散層3側の発光領域a1から発生される発光L1は、緑色から橙色にかけての波長範囲（550～630nm）であった。また、pn接合界面4を挟んで、基板1側の発光領域a2において黄色から橙色にかけての波長範囲（580～630nm）で発光L2が観察された。

一方、表面の析出物の密度が200,000/ cm^2 の基板を用いて作製した発
20 光ダイオードは電圧が0.6V付近で電流が立ち上がりはじめた。4V電圧を印加したときに発光を開始したが、その発光効率は0.01%と極めて低かった。

（第3の実施形態）

図1、図2を参照して、表面の析出物の密度が数個/ cm^2 、4,000/ cm^2 、
50,000個/ cm^2 、200,000個/ cm^2 のp型ZnTe基板を用いて、
25 該基板表面にIn拡散源を蒸着させ、該拡散源を基板内部に熱拡散させてpn接合を形成し、電極を設けて作製した光電変換機能素子について説明する。

各試料について、前記第1の実施形態と同様に、基板の洗浄、拡散源の蒸着、熱処理（熱拡散）、電極形成を行い、光電変換機能素子としての発光ダイオードを作製した。

これらの発光ダイオードに電流を流し、発光特性を比較したところ、すべての発光ダイオードで緑色から赤色にかけての発光が確認された。

p n接合界面 4 を挟んで、I n拡散層 3 側の発光領域 a 1 について、それぞれの発光ダイオードの電流電圧特性を比較した結果、表面の析出物の密度が、数個
5 / cm^2 、4, 0 0 0 個 / cm^2 、5 0, 0 0 0 個 / cm^2 の基板を用いて作製した発光ダイオードは、電圧が 2. 1 V から 2. 5 V の範囲で電流が急激に立ち上がり、それ以下の電圧ではほとんど電流が流れなかった。

そして、発光は電圧が 2. 5 V から 3. 0 V の範囲で始まり、発光効率も約 1 % と高かった。

10 なお、p n接合界面 4 を挟んで、I n拡散層 3 側の発光領域 a 1 から発生される発光 L 1 は、緑色から赤色にかけての波長範囲 (5 5 0 ~ 7 0 0 nm) であった。また、p n接合界面 4 を挟んで、基板 1 側の発光領域 a 2 において橙色から赤色にかけての波長範囲 (6 1 0 ~ 7 0 0 nm) で発光 L 2 が観察された。

一方、表面の析出物の密度が 2 0 0, 0 0 0 個 / cm^2 の基板を用いて作製した
15 発光ダイオードは電圧が 0. 5 V 付近で電流が立ち上がりはじめた。5 V 電圧を印加したときに発光を開始したが、その発光効率は 0. 0 1 % と極めて低かった。

(第 4 の実施形態)

図 1、図 2 を参照して、表面の析出物の密度が 4, 0 0 0 / cm^2 、5 0, 0 0 0 個 / cm^2 、2 0 0, 0 0 0 個 / cm^2 の p 型 Zn Te 基板を用いて、該基板表面
20 に A l と I n からなる拡散源を蒸着させ、該拡散源を基板内部に熱拡散させて p n接合を形成し、電極を設けて作製した光電変換機能素子について説明する。

各試料について、前記第 1 の実施形態と同様に、基板の洗浄、拡散源の蒸着、熱処理 (熱拡散)、電極形成を行い、光電変換機能素子としての発光ダイオードを作製した。ここで、拡散源として、A l と I n の合金組成を変えた数種類の拡
25 散源を用いた。

これらの発光ダイオードに電流を流し、発光特性を比較したところ、p n接合界面 4 を挟んで、拡散層 3 側の発光領域 a 1 から発生される発光 L 1 は、緑色～赤色にかけての波長範囲 (5 0 0 ~ 7 0 0 nm) 範囲であった。また、p n接合界面 4 を挟んで、基板 1 側の発光領域 a 2 から発生される発光 L 2 は、黄色～赤

色にかけての波長範囲（580～700nm）であった。

なお、基板1側の発光領域a2からの発光波長は、黄色と赤色の強度比がAl-Inの組成によって変化することが観察された。

すなわち、Al組成が高いと黄色の発光強度が強くなり、In組成が高いと赤色の強度比が大きくなった。それに伴い、色彩輝度計で測定した波長は、黄色～赤色まで変化することが分かった。

以上のように前記第1～第4の実施形態に係る光電変換機能素子としての発光ダイオードによれば、pn接合界面に存在する転位密度、またはエッチビット密度、および析出物の密度が低いため再結合によるリーク電流が少なく、効率の良い発光を行うことができる。

なお、p型ZnTe基板としては前記実施形態のようにPをドーピングする場合に限られるものではなく、As、Sb等の15（5B）族元素や11（1B）族のCu、Ag、Au等の元素を添加する場合であってもよい。

また、p型ZnTe基板に代えてn型ZnTe基板を用いてもよい。この場合には、13（3B）族のAl、Ga、In等の元素や、17（7B）族のCl、Br、I等の元素を添加すればよい。また、基板材料としてはZnTeに限らずZnSeやZnOを用いることができる。

また、上記実施例のように基板表面に拡散源を蒸着させる必要はなく、例えば、基板から離れた位置に基板の導電型を変える元素もしくはその元素を含む拡散源を配置して当該元素もしくは拡散源を加熱したり、拡散させる元素を含むガスを基板表面に供給したりして、基板表面より熱拡散させるようにしてもよい。

（第5の実施形態）

図1、図2を参照して、p型ZnTe基板を用いて、該基板表面に拡散源を蒸着させ、該拡散源を基板内部に熱拡散させてpn接合を形成し、電極を設けて光電変換機能素子を作製する方法について説明する。

基板1としては、例えばPをドーピングしてキャリア濃度を $3 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ としたp型ZnTe単結晶基板を用いる。ポリッシングされた基板1を、アセトンで脱脂した後に、超純水で洗浄する。その後、基板1は2%のBr-メタノール溶液で5分間エッチングし、超純水による洗浄を行った後に、真空蒸着装置に設置

する。

真空蒸着装置を 2×10^{-6} Torr 以下の真空度まで真空排気し、拡散源 2 として例えば Al と Si を基板表面に 1,000 ~ 10,000 Å の厚さ、好ましくは 1,500 ~ 5,000 Å の厚さで蒸着させる。

- 5 この拡散源 2 は、拡散工程中に基板 1 の導電型 (p 型) とは異なる導電型 (n 型) を示す準位を補償する欠陥 (空孔、または、当該空孔を含む欠陥) が形成されることを阻止する効果と、基板表面の不純物 (例えば、O、Li、Ag、Cu、Au の少なくとも一つ) をゲッタリングする効果を持っている。

- 10 なお、ここでは拡散源 2 は Al と Si から構成される物質としたがこれに限定されるものでなく、Al に代えて Ga、In、または、それらを含む合金としたり、Cl、Br、I、または、それらを含む合金としてもよい。また、前記 Si に代えて B (ホウ素)、C (炭素) を用いることもできる。

- 15 また、拡散温度において、拡散源 2 を構成する元素と基板 1 中の不純物からなる化合物のギブスの自由エネルギー ($G = F + pV$: 熱力学特性関数) が、前記基板 1 の構成元素と基板 1 中の不純物からなる化合物のギブスの自由エネルギーより小さくなるように、前記拡散源 2 は構成されるようにするとよい。

- 20 また、基板 1 中の不純物をゲッタリングする前記拡散源 2 に含まれる元素 (例えば Si) は、第 1 の導電型の前記基板 1 を第 2 の導電型にする元素 (例えば Al) よりも基板中の拡散速度が遅い元素であることが必須の条件である。すなわち、この条件が満たされないと、最終的に pn 接合を形成できないことが発明者等の実験により確かめられている。

また、拡散源 2 を蒸着させる方法としては、スパッタリング法、抵抗加熱法、電子ビーム法などを適用することができる。

- 25 次に、基板 1 を真空蒸着装置から取り出し、例えば石英製の反応管を備え、真空排気可能な拡散炉の均熱帯域に配置する。

そして、拡散炉内部を真空に排気した後、窒素ガスで置換する。この操作を数回繰り返した後、窒素ガスを流した状態で所定条件の熱処理が施される。

かかる熱処理の条件は、発明者等の実験の結果、最終的に形成された発光素子が発光する範囲で決定される。すなわち、図 3 に示す熱処理温度と拡散時間との

関係を示すグラフにあるように、熱処理温度 $300 \sim 700^{\circ}\text{C}$ の範囲で、拡散時間は、拡散時間 Y と熱処理温度 T との関係を示す関係式 $Y = 2 \times 10^5 \exp(-0.018 T)$ で特定される時間よりも長くなるようにすると良好な結果を得ることができる。

- 5 この熱処理により、拡散源 2 としての Al 、 Si の層が相互に熱拡散して Al 拡散層と Si 拡散層が順次形成され拡散層 3 を構成し、基板 1 と拡散層 3 の間に pn 接合界面 4 が形成される。

ここで、発明者等の実験により、熱処理終了後において、前記拡散源 2 が所定の厚さ残留していることが、発光素子を形成する上で必須の条件であることが確認されている。

上記実施形態においては、拡散源 2 の厚さが 100 \AA 以上、好ましくは 300 \AA 以上あることが必須条件となる。従って、拡散する際の熱処理温度と拡散時間は、前出の図 3 に示す熱処理温度と拡散時間との関係を満たし、かつ、拡散後に前記拡散源 2 が所定の厚さで残留するように設定される。

- 15 次いで、前記のようにして熱処理を施された基板 1 を、冷却後、取り出し、表面の Si 拡散層をエッチング等によって除去する。

その後、表面をレジストで保護した後、裏面に電極として金をメッキして、光電変換機能素子としての発光ダイオードが作製される。

(第 6 の実施形態)

- 20 第 5 の実施形態で説明した光電変換機能素子の製造方法に従って、 ZnTe 基板を用いて、該基板表面に Al 拡散源を蒸着させ、該拡散源を異なる条件で加熱処理して基板内部に拡散させて pn 接合を形成し、電極を設けて作製した光電変換機能素子について説明する。

基板 1 としては、キャリア濃度 $5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ の p 型 ZnTe 単結晶基板を用いた。ポリッシングされた基板 1 を、アセトンで脱脂した後に、超純水で洗浄した。その後、基板 1 を 2% の Br -メタノール溶液で 5 分間エッチングし、超純水による洗浄を行った後に、真空蒸着装置に設置した。真空蒸着装置を、 $2 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 以下の真空度まで真空排気し、拡散源 5 として Al を $4,000 \text{ \AA}$ の厚さで蒸着した。

次いで、基板 1 を真空蒸着装置から取り出し、拡散炉 (Rapid Thermal anneal 炉) の均熱帯域に配置した。拡散炉内部を真空に排気した後、窒素ガスで置換した。この操作を数回繰り返した後、窒素ガスを流した状態で表 2 に示す条件で熱処理を施した。

- 5 冷却後、前記基板 1 を取り出し、Al を蒸着した面と側面をレジストで被覆し、Al を蒸着した面と反対側の面に、無電解メッキ法で電極としての金をメッキした。次いで、ZnTe 基板と金とのオーミックをとるために 200℃、5 分で熱処理を施して、光電変換機能素子としての発光ダイオードを作製した。

- 10 このようにして作製した発光ダイオードのエレクトロルミネッセンス発光を、定電位装置を用いて観察したところ、表 2 に示す結果となった。

【表 2】

熱処理条件とエレクトロルミネッセンス発光の関係

加熱温度 (°C)	時間 (分)	発光	時間 (分)	発光	時間 (分)	発光
600	2	×	4	○	10	○
650	1	×	1.5	○	5	○
700	0.167(10秒)	×	0.5	○	1	○

○ : 発光する × : 発光しない

- すなわち、加熱温度が 600℃ の場合、2 分間の熱処理では発光せず、4 分間
15 と 10 分間の熱処理の場合には発光した。

また、加熱温度が 650℃ の場合、1 分間の熱処理では発光せず、1.5 分間
と 5 分間の熱処理の場合には発光した。

また、加熱温度が 700℃ の場合、0.167 分間 (約 10 秒) の熱処理では
発光せず、0.5 分間と 1 分間の熱処理の場合には発光した。

- 20 なお、発光した色は、緑色と黄色であり、面内で不均一に発光していた。

また、I-V 特性を測定したところ、整流特性を示すことが分かった。

さらに、EBIC 法により n 型 Al 拡散層の厚さを測定したところ 1~2 μm
であった。

(第 7 の実施形態)

- 25 第 6 の実施形態において、Al 拡散源を 2,000 Å の厚さで蒸着させ、表 3
に示す条件で熱拡散させて作製した光電変換機能素子について説明する。なお、

基板の洗浄および電極の形成等の手順は第 6 の実施形態と同様に行った。

このようにして作製した発光ダイオードのエレクトロルミネッセンス発光を、定電位装置を用いて観察したところ、表 3 に示す結果となった。

【表 3】

5 熱処理条件とエレクトロルミネッセンス発光の関係

加熱温度 (°C)	時間 (分)	発光	時間 (分)	発光	時間 (分)	発光
300	480	×	960	○	1440	○
400	60	○	150	○	480	○
500	15	×	30	○	60	○

○：発光する ×：発光しない

すなわち、加熱温度が 300°C の場合、480 分間の熱処理では発光せず、960 分間と 1440 分間の熱処理の場合には発光した。

また、加熱温度が 400°C の場合、60 分間、150 分間および 480 分間の何れの熱処理の場合にも発光した。

また、加熱温度が 500°C の場合、15 分間の熱処理では発光せず、30 分間と 60 分間の熱処理の場合には発光した。

なお、発光を示した場合には、順方向に電圧を徐々に上げていくと 3.5 V 程度から発光し、その色は緑色と黄色であった。

15 また、400°C で 480 分間、熱処理したものは、400°C で 60 分間の熱処理を施したものより、均一に発光していた。

また、I-V 特性を測定したところ、整流特性を示した。

(第 8 の実施形態)

20 第 6 の実施形態において、拡散源として In を 2,500 Å の厚さで蒸着させ、表 4 に示す条件で熱拡散させて作製した光電変換機能素子について説明する。なお、基板の洗浄および電極の形成等の手順は第 6 の実施形態と同様に行った。

このようにして作製した発光素子のエレクトロルミネッセンス発光を、定電位装置を用いて観察したところ、表 4 に示す結果となった。

【表 4】

熱処理条件とエレクトロルミネッセンス発光の関係

加熱温度 (°C)	時間 (分)	発光	時間 (分)	発光	時間 (分)	発光
300	480	×	960	○	1440	○
400	60	×	150	○	480	○
500	15	×	30	○	60	○

○：発光する ×：発光しない

すなわち、300°Cの温度条件の場合、480分間の熱処理では発光せず、960分間と1440分間の熱処理の場合には発光した。

また、400°Cの温度条件の場合、60分間の熱処理では発光せず、150分間と480分間の熱処理の場合には発光した。

また、500°Cの温度条件の場合、15分間の熱処理では発光せず、30分間と60分間の熱処理の場合には発光した。

10 なお、発光した色は黄色であった。

また、I-V特性を測定したところ、整流特性を示した。

(第9の実施形態)

第6の実施形態において、拡散源としてInを2,000Åの厚さで蒸着させ、表5に示す条件で熱拡散させて作製した光電変換機能素子について説明する。なお、基板の洗浄および電極の形成等の手順は第6の実施形態と同様に行った。

このようにして作製した発光素子のエレクトロルミネッセンス発光を、定電位装置を用いて観察したところ、表5に示す結果となった。

【表 5】

熱処理条件とエレクトロルミネッセンス発光の関係

加熱温度 (°C)	時間 (分)	発光	時間 (分)	発光	時間 (分)	発光
550	5	×	10	○	60	○
650	1	×	1.5	○	5	○
700	0.167	×	0.5	○	1	○

20 ○：発光する ×：発光しない

すなわち、加熱温度が550°Cの場合、5分間の熱処理では発光せず、10分間と60分間の熱処理の場合には発光した。

また、加熱温度が650℃の場合、1分間の熱処理では発光せず、1.5分間と5分間の熱処理の場合には発光した。

また、加熱温度が700℃の場合、0.167分間（約10秒）の熱処理では発光せず、0.5分間と1分間の熱処理の場合には発光した。

5 なお、発光した色は緑色と赤色であった。

また、I-V特性を測定したところ、整流特性を示した。

前記第5～第9の実施形態によれば、基板表面に配置した拡散源は、拡散プロセス中に基板の導電型とは異なる導電型を示す準位を補償する欠陥が形成されるのを阻止し、さらに、基板表面の不純物をゲッタリングするため、自己補償効果を抑制するとともに、結晶表面の純度を上げることができ、従来は困難であった
10 II-VI族化合物半導体の導電型を制御して、安定して発光素子を製造することができる。

（第10の実施形態）

ZnTe半導体単結晶を、(111)Zn面、(111)Te面、(001)面、(011)面で切断した基板を用いて、該基板表面にAl拡散源を蒸着させ、
15 該拡散源を基板内部に熱拡散させてpn接合を形成し、電極を設けて作製した光電変換機能素子について説明する。なお、互いに(111)面に属する(111)Zn面と(111)Te面は、試料表面を塩酸処理した際に現れる表面ピットの状況から判別した。

20 まず、ZnTe半導体単結晶を転位密度が $5,000/\text{cm}^2$ 以下になるように融液成長させて、該結晶を(111)Zn面、(111)Te面、(001)面、(011)面で切断して基板とした。

次に、各試料の表面を研磨（ラッピング）した後、臭化水素酸系エッチャント（例えば、臭化水素酸：100ml/l+臭素：5ml/l）で表面を数ミクロン除去
25 した。なお、エッチャントは臭素系の3%臭素-メタノール等であってもよい。

その後、各試料を真空蒸着装置に収容して、 2×10^{-6} Torr以下の真空度まで真空排気し、拡散源としてのAlを各試料の表面にEB（電子ビーム法）加熱により厚さ1,000～10,000Åの厚さ、好ましくは1,500～5,000Åの厚さで蒸着した。

なお、ここでは拡散源はAlに限定されるものでなく、Alに代えてGa、In、または、それらの合金としたり、Cl、Br、I、または、それらの合金としてもよい。

5 次いで、表面にAlを蒸着した各試料を拡散炉に収容して、窒素雰囲気中で420℃、16時間の条件で熱拡散を行った。そして、前記熱拡散処理後に、試料の裏面に無電解メッキ液により電極としての金メッキを施した。さらに、メッキ後に合金化熱処理を行って、光電変換機能素子としての発光ダイオードを作製した。

10 上述のようにして4種類の試料(基板)を用いて作製した各発光ダイオードについて、表面側に残ったAlと裏面側に形成した金メッキとを電極として通電することにより発光特性等を評価した。

その結果、基板面が(111)Te面である基板を用いて作製した発光ダイオードはリーク電流が大きく、非常に小さなスポット状にのみ緑色発光を観察できるのみであり、発光特性は劣っていた。

15 一方、その他の基板面が(111)Zn面、(001)面、(011)面である基板を用いて作製した発光ダイオードは、表面全面で緑色の発光を確認することができ、発光特性が良好であることを確かめることができた。

(第11の実施形態)

20 ZnTe半導体単結晶を、(111)Zn面、(111)Te面、(001)面、(011)面からそれぞれ10度のオフアングルで切断した基板を用いて、該基板表面にAl拡散源を蒸着させ、該拡散源を基板内部に熱拡散させてpn接合を形成し、電極を設けて作製した光電変換機能素子について説明する。なお、互いに(111)面に属する(111)Zn面と(111)Te面は、第10の実施形態と同様に試料表面を塩酸処理した際に現れる表面ピットの状況から判別した。

25 まず、ZnTe半導体単結晶を転位密度が $5,000/\text{cm}^2$ 以下になるように融液成長させて、該結晶を(111)Zn面、(111)Te面、(001)面、(011)面からそれぞれ10度のオフアングルで切断して基板とした。

そして、各試料について前記第10の実施形態と同様の手順で光電変換機能素

子としての発光ダイオードを作製した。

このようにして4種類の試料(基板)を用いて作製した各発光ダイオードについて、表面側に残ったAlと裏面側に形成した金メッキとを電極として通電することにより発光特性等を評価した。

- 5 その結果、基板面が(111)Te面から10度傾いている基板を用いて作製した発光ダイオードでは発光しない部位が存在し、発光した部位においても弱い緑色光であり、発光特性は劣っていた。

- 10 一方、その他の基板面が(111)Zn面、(001)面、(011)面から10度傾いている基板を用いて作製した発光ダイオードは、表面全面で緑色の発光を確認することができ、発光特性が良好であることを確かめることができた。
10 なお、傾ける角度は10度に限らず、10度以内であればよい。

このように、前記第10、第11の実施形態に係る光電変換機能素子の製造方法によれば、基板面方位を限定することにより、発光特性が良好な発光ダイオードを安定して製造することができる。

- 15 (第12の実施形態)

ZnTe基板を用いて、該基板表面に異なる厚さでAl拡散源を蒸着させ、該拡散源を基板内部に熱拡散させてpn接合を形成し、電極を設けて作製した光電変換機能素子について説明する。

- 20 まず、ZnTe半導体単結晶を転位密度が $5,000/\text{cm}^2$ 以下になるように融液成長させて、本実施形態に係る光電変換機能素子の基板とした。

次に、前記ZnTe基板の表面を臭素系のエッチャントで数ミクロン除去した後、該基板を真空蒸着装置内に配置した。そして、EB(エレクトロンビーム法)加熱によりAl拡散源1をそれぞれ5nm、10nm、20nm、50nm、100nm、200nm、500nmの膜厚で蒸着した。

- 25 次に、表面にAl拡散源を蒸着した基板を拡散炉に配置し、窒素雰囲気中で420℃、16時間で拡散処理を行い、pn接合を形成した。ここで、何れの試料についても拡散処理後に拡散源は残留していた。

拡散処理後、基板のAl拡散源が形成されている面とは反対側の面に、無電解メッキ液により電極としての金をメッキした。メッキ後、合金加熱処理を行い、

本実施形態に係る発光ダイオードを作製した。

作製したそれぞれの発光ダイオードに対して、Al拡散源を介して得られた発光を観察した結果を表6に示す。

【表6】

Al膜厚(nm)	緑色発光	黄色発光
5	◎	△
10	◎	△
20	◎	△
50	○	○
100	△	○
200	△	○
500	△	○

5

Al拡散源を5、10、20、50nmの膜厚で蒸着して作製した発光ダイオードでは緑色の発光が観察された。特に、Al拡散源を5、10、20nmの膜厚で蒸着して作製した発光ダイオードでは、発光強度が強かつ安定した緑色光を視認することができた。

10 一方、Al拡散源を100、200、500nmの膜厚で蒸着して作製した発光ダイオードでは、黄色光の方が緑色光よりも相対強度が強くなった。また、5、10、20、50nmとして作製した発光ダイオードの場合に比較して、電流値が減少し、全体の発光強度も減少した。

15 以上本発明者によってなされた発明を実施例に基づき具体的に説明したが、本発明は前記実施例に限定されるものではない。例えばII-VI族化合物半導体結晶基板としては、ZnSeやZnO等を用いても同様の効果が期待できる。また、拡散源としては、例えばGaやIn、またはそれらの合金についても同様な効果が期待できる。

(第13の実施形態)

20 キャリア濃度の異なるZnTe基板を用いて、該基板表面にAl拡散源を蒸着させ、該拡散源を基板内部に熱拡散させてpn接合を形成し、電極を設けて作製した光電変換機能素子について説明する。

まず、ZnTe半導体単結晶を転位密度が $5,000/\text{cm}^2$ 以下になるように融液成長させて、これを本実施形態に係る光電変換機能素子の基板とした。このとき、所定量の Zn_3P_2 （リン化亜鉛）をドーパントとして加えて、ZnTe結晶のキャリア濃度を、 7×10^{16} 、 1×10^{17} 、 3×10^{17} 、 5×10^{17} 、 9×10^{17} 、 2×10^{18} 、 5×10^{18} 、 $7 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ とした。

ここで、ZnTeに加える Zn_3P_2 の量を調整することで所望のキャリア濃度とすることができる。例えば、ZnTe 540mgに対して Zn_3P_2 を10mg加えるとキャリア濃度を $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ とすることができる。なお、前記キャリア濃度の数値は結晶成長後に4端子法により測定したものである。

10 次に、各基板の表面を研磨（ラッピング）した後、臭化水素酸系エッチャント（例えば、臭化水素酸：100ml/l+臭素：5ml/l）で表面を数ミクロン除去した。なお、エッチャントは臭素系の3%臭素-メタノール等であってもよい。

その後、各試料を真空蒸着装置に収容して、 $2 \times 10^{-6} \text{Torr}$ 以下の真空度まで真空排気し、拡散源としてのAlを各基板表面にEB（エレクトロンビーム法）加熱により150nmの厚さで蒸着させた。

次いで、表面にAl拡散源を蒸着した各試料を拡散炉に収容して、窒素雰囲気中で420℃、16時間の条件で熱拡散を行った。そして、前記熱拡散処理後に、基板の裏面に無電解メッキ液により電極としての金メッキを施した。さらに、メッキ後に合金化熱処理を行って、本実施形態の発光ダイオードを作製した。

20 そして、上述のようにして作製した各発光ダイオードについて、表面側に残留したAl拡散源と裏面側に形成した金メッキとを電極として通電することにより発光特性を評価した。

その結果、キャリア濃度が 7×10^{16} 、 $7 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ である基板を用いて作製した発光ダイオードでは、室内光下で緑色発光は観察されなかった。これに対して、キャリア濃度が 1×10^{17} 、 3×10^{17} 、 5×10^{17} 、 7×10^{17} 、 9×10^{17} 、 2×10^{18} 、 $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ である基板を用いて作製した発光ダイオードでは、室内光下で緑色発光が観察できた。特に、 3×10^{17} 、 5×10^{17} 、 7×10^{17} 、 9×10^{17} 、 2×10^{18} である基板を用いて作製した発光ダイオードでは、強度が高く、安定した緑色光を発光した。

このように、前記実施形態によれば、キャリア濃度が $1 \times 10^{17} \sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である基板を用いることにより、良好な発光特性を有する光電変換機能素子を作製することができた。

5 以上本発明者によってなされた発明を実施例に基づき具体的に説明したが、本発明は前記実施例に限定されるものではない。基板としては、ZnSeやZnO等のII-VI族化合物結晶基板を用いても同様の効果が期待できる。また、拡散源としては、例えばGaやIn、またはそれらの合金についても同様な効果が期待できる。

(第14の実施形態)

10 ZnTe基板を用いて、該基板表面にAl拡散源を蒸着させ、該拡散源を基板内部に異なる深さで熱拡散させてpn接合を形成し、電極を設けて作製した光電変換機能素子について説明する。

まず、ZnTe半導体単結晶を転位密度が $5,000/\text{cm}^2$ 以下になるように融液成長させて、これを本実施形態に係る光電変換機能素子の基板とした。

15 次に、ラップ後、臭化水素酸系エッチャント（例えば、臭化水素酸：100ml/l+臭素：5ml/l）等で表面を数ミクロン除去した。

その後、各基板を真空蒸着装置に收容して、 $2 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 以下の真空度まで真空排気し、拡散源としてのAlを基板表面にEB（エレクトロンビーム法）加熱により厚さ1,000～10,000Åの厚さ、好ましくは1,500
20 ～5,000Åの厚さで蒸着した。

次いで、表面にAlを蒸着した基板を拡散炉に順次收容して、窒素雰囲気中で420℃で、0.5時間、2時間、8時間、16時間、32時間および72時間の6種類の条件で熱拡散を行った。これにより、6種類の拡散深さでpn接合を形成することができる。

25 そして、前記熱拡散処理後に、各基板の裏面に無電解メッキ液により電極としての金メッキを施した。さらに、メッキ後に合金化熱処理を行って、光電変換機能素子としての発光ダイオードを作製した。

上述のようにして作製した計6種類の各発光ダイオードについて、表面側に残ったAlと裏面側に形成した金メッキとを電極として通電することにより発光

特性等を評価し、表 7 に示すような結果を得た。

【表 7】

拡散定数 5.02×10^{-13} (420°C)

拡散時間(時間)	拡散時間 (秒)	拡散距離(μm)	発光特性
0.5	1800	0.30	Δ
2	7200	0.60	\bigcirc
8	28800	1.20	\odot
16	57600	1.70	\bigcirc
32	115200	2.40	\times
72	259200	3.61	\times

5 なお、接合界面の位置、すなわち拡散距離は、SEM (secondary electron microscope)により各発光ダイオードの基板の劈開面を観察し、SEM像の濃淡によって特定した。

表 7 より、拡散距離が $0.3 \sim 約 2.0 \mu\text{m}$ の範囲 (すなわち、拡散時間が 0.5 時間、2 時間、8 時間、16 時間の場合) では緑色発光を確認でき、発光強度
10 もほぼ良好であった。なお、発光中心波長は、 $550 \sim 570 \text{ nm}$ であった。

一方、拡散距離が $2.0 \mu\text{m}$ を越える範囲 (すなわち、拡散時間が 32 時間、72 時間の場合) では、緑色発光を観察することはできなかった。

このように、拡散距離を $0.3 \sim 約 2.0 \mu\text{m}$ の範囲に限定することにより、発光強度の高い発光ダイオードを得ることができる。

15 なお、本実施形態では、ZnTe 基板中への Al 拡散を例示したが、基板や拡散源はこれらに限定されるものではない。基板としては、ZnSe や ZnO 等の II-VI 族基板を用いても同様の効果が期待できるし、拡散源としては、例えば Ga や In、またはそれらの合金についても同様な効果が期待できる。

(第 15 の実施形態)

20 ZnTe 基板を用いて、該基板表面に Al 拡散源を蒸着させ、該拡散源を基板内部に異なる深さで熱拡散させて pn 接合を形成し、電極を設けて、pn 接合界面が切断面に露出しないようにチップに切断して作製した光電変換機能素子について説明する。

まず、ZnTe半導体単結晶を転位密度が $5,000/\text{cm}^2$ 以下になるように融液成長させて、これを本実施形態に係る光電変換機能素子の基板とした。

この基板をラップし、臭化水素酸系エッチャント（例えば、臭化水素酸：10 ml/l + 臭素：5 ml/l）等で表面を数ミクロン除去した後、超純水で洗浄した。

- 5 そして、該基板表面に $280\text{ }\mu\text{m}$ 角の穴を複数形成した蒸着マスクを設置した。このマスクの前記四角穴の間隔は例えば $40\text{ }\mu\text{m}$ とされ、後の工程で基板をチップに切断する際に用いられる切断手段としてのダイシングソーの刃の幅 $20\text{ }\mu\text{m}$ の約2倍に設定されている。

- 次いで、このマスクを設置した基板を真空蒸着装置に收容して、 $2 \times 10^{-6}\text{ Torr}$ 以下の真空度まで真空排気し、拡散源としてのAlを基板表面にEB（エレクトロンビーム法）加熱により厚さ 15 nm で蒸着した。この際に、マスクの開口部（ $280\text{ }\mu\text{m}$ 角の穴）のある部位にのみAlが蒸着され、そのAlが蒸着した部分の周囲には $40\text{ }\mu\text{m}$ 幅でAlが蒸着されない部分が形成された。
- 10

- 次いで、表面にAlを部分的に蒸着した基板を拡散炉に收容して、窒素雰囲気
15 中で 420°C 、16時間で熱拡散を行った。

そして、前記熱拡散処理後に、基板のAlが蒸着された面をレジストで保護し、基板の裏面に無電解メッキ液により金メッキを施した。メッキ後に合金化熱処理を行って電極を形成した。

- その後、切断手段としてのダイシングソー（刃の厚さは約 $20\text{ }\mu\text{m}$ ）を用いて、
20 基板表面において $40\text{ }\mu\text{m}$ 幅でAlが蒸着されていない部分を介して基板を複数のチップに切り分け、光電変換機能素子としての発光ダイオードを得た。このとき、各チップの切断面をSEMで観察したところ、pn接合に対応した濃淡は現れず、pn接合界面は切断面には露出していないことを確認できた。

- そして、チップ化された各発光ダイオードについて表面側に残ったAlと裏面
25 側に形成した金メッキとを電極として通電することにより電流－電圧特性を評価した。その結果、チップに切り分ける前と後において、漏れ電流量の変化はなく、従来のようにpn接合界面を介して流れた漏れ電流を有効に低減できることを確認した。

また、比較のために、前記基板において、Alを蒸着した $280\text{ }\mu\text{m}$ 角の略中

間から切断したチップについて同様に電流－電圧特性を評価したところ、漏れ電流量は、チップに切り分ける前に比して、切り分けた後の方が1桁以上増加することが確認された。

5 なお、この場合には、チップの切断面にはpn接合の層を確認することができたので、前記のような漏れ電流の増加は切断面に露出したpn接合界面による影響であると推測される。

10 以上の結果から、本実施形態に係る製造方法によれば、発光ダイオードをチップに切り分けた際に、その切断面にpn接合界面が存在しない状態とすることができ、漏れ電流を有効に低減して、発光効率を向上させた発光ダイオードを安定して製造することができる。

15 なお、本実施形態では、ZnTe基板中へのAl拡散を例示したが、基板や拡散源はこれらに限定されるものではなく、基板としてZnSeやZnO等のII-VI族基板を用いても同様の効果が期待できるし、また、拡散源としては、例えばGaやIn、またはそれらの合金についても同様な効果が期待できる。

産業上の利用可能性

20 以上のように、本発明にかかる光電変換機能素子は発光ダイオードとして有用である他、レーザダイオード、その他の光電変換機能素子として適用可能であり、特に、導電型の制御が困難なII-VI族化合物半導体結晶基板を用いて発光特性に優れた光電変換機能素子を安定して製造するのに適している。

請求の範囲

1. 周期表第12(2B)族元素および第16(6B)族元素からなる化合物半導体結晶基板を用いた光電変換機能素子において、転位密度または析出物の密度が
5 低い基板を用いるとともに、第1の導電型の前記基板を第2の導電型にする元素を基板表面より熱拡散させることによりpn接合を形成し、前記基板の表裏に電極を形成してなることを特徴とする光電変換機能素子。
2. 記基板の転位密度が $20,000/\text{cm}^2$ 以下または前記基板を 90°C から 130°C の水酸化ナトリウム水溶液でエッチングして得られるピットの密度が $20,000$ 個 $/\text{cm}^2$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載の光電変換機能素子。
10
3. 前記pn接合の界面における析出物の密度が $50,000$ 個 $/\text{cm}^2$ 以下であることを特徴とする請求項1または請求項2の何れかに記載の光電変換機能素子。
4. 前記pn接合の界面において、倍率100倍から200倍の光学顕微鏡の焦点視野内で観察できる粒径が $0.3\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ である析出物の密度は、 $100,000$ 個 $/\text{cm}^2$ 以下であることを特徴とする請求項1から請求項3の何れかに記載の光電変換機能素子。
15
5. 前記基板が、ZnTe、ZnSe、ZnOの何れかで形成されていることを特徴とする請求項1から請求項4の何れかに記載の光電変換機能素子。
6. 前記pn接合の界面を挟む両側の発光領域から発生される光の波長がそれぞれ異なることを特徴とする請求項1から請求項5の何れかに記載の光電変換機能素子。
20
7. 前記基板がp型ZnTe、前記拡散源がAl、Ga、Inまたはこれらを含む合金である場合に形成されるpn接合の界面を挟んで、前記拡散源側の発光領域から発生される光は波長 550nm から 700nm の緑色光から赤色光であり、
25 前記基板側の発光領域から発生される光は波長 580nm から 700nm の黄色光から赤色光であることを特徴とする請求項6に記載の光電変換機能素子。
8. 周期表第12(2B)族元素および第16(6B)族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、第1の導電型の前記基板を第2の導電型にする元素を含む拡散源を前記基板表面に配置し、当該拡散源に熱処理を施して熱拡散によりpn

接合を形成し、前記基板の表裏に電極を形成する光電変換機能素子の製造方法において、

前記基板表面に配置した拡散源は、拡散プロセス中に前記拡散源に含まれる元素が前記基板中に形成する不純物準位を補償する欠陥が形成されるのを阻止する
5 元素または基板表面の不純物をゲッタリングする元素、を含む物質で構成されることを特徴とする光電変換機能素子の製造方法。

9. 前記拡散源に含まれる元素が前記基板中に形成する不純物準位を補償する欠陥は、空孔または当該空孔を含む欠陥であることを特徴とする請求項8に記載の光電変換機能素子の製造方法。

10 10. 前記基板表面に配置した拡散源は、拡散プロセス温度において、拡散源と不純物が結合した化合物のギブスの自由エネルギーが、前記基板の構成元素と不純物が結合した化合物のギブスの自由エネルギーより小さい元素または当該元素を含む物質で構成されることを特徴とする請求項8または請求項9に記載の光電変換機能素子の製造方法。

15 11. 前記拡散源は、Al、Ga、Inまたはそれらの合金であることを特徴とする請求項8から請求項10の何れかに記載の光電変換機能素子の製造方法。

12. 前記拡散源は、Cl、Br、Iまたはそれらの合金であることを特徴とする請求項8から請求項10の何れかに記載の光電変換機能素子の製造方法。

20 13. 基板内の不純物をゲッタリングする前記拡散源に含まれる元素は、第1の導電型の前記基板を第2の導電型にする元素よりも前記基板中での拡散速度が遅い元素であることを特徴とする請求項8から請求項12の何れかに記載の光電変換機能素子の製造方法。

25 14. 前記不純物は、O、Li、Ag、Cu、Auの少なくとも一つであることを特徴とする請求項8から請求項13の何れかに記載の光電変換機能素子の製造方法。

15. 前記基板内の不純物をゲッタリングする前記拡散源に含まれる元素は、B、Si、Cの少なくとも一つであることを特徴とする請求項13または請求項14に記載の光電変換機能素子の製造方法。

16. 前記拡散源は、スパッタリング法、抵抗加熱法、エレクトロンビーム法の

何れかの方法で真空中で基板表面に蒸着されることを特徴とする請求項 8 から請求項 15 の何れかに記載の光電変換機能素子の製造方法。

17. 前記拡散の熱処理温度は、300℃から700℃であることを特徴とする請求項 8 から請求項 16 の何れかに記載の光電変換機能素子の製造方法。

5 18. 前記熱処理を行う前の前記拡散源の厚さは、1,000 Åから10,000 Å、好ましくは1,500 Åから5,000 Åであることを特徴とする請求項 8 から請求項 17 の何れかに記載の光電変換機能素子の製造方法。

19. 前記拡散源は、前記熱処理終了後に基板表面に所定の厚さで残留することを特徴とする請求項 18 に記載の光電変換機能素子の製造方法。

10 20. 前記拡散源および拡散層の残留する厚さは、100 Å以上、好ましくは300 Å以上であることを特徴とする請求項 18 または請求項 19 に記載の光電変換機能素子の製造方法。

21. 前記拡散源は Al または In であり、拡散時間 Y と熱処理温度 T との関係を示す関係式 $Y = 2 \times 10^5 \exp(-0.018 T)$ で特定される拡散時間よりも長くなる条件で熱処理されることを特徴とする請求項 17 から請求項 20 の何れかに記載の光電変換機能素子の製造方法。

22. 前記基板は、ZnTe であることを特徴とする請求項 8 から請求項 21 の何れかに記載の光電変換機能素子の製造方法。

20 23. 周期表第 12 (2B) 族元素および第 16 (6B) 族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、第 1 の導電型の前記基板を第 2 の導電型にする元素を含む拡散源を前記基板表面に配置し、当該拡散源に熱処理を施して熱拡散により p-n 接合を形成し、前記基板の表裏に電極を形成する光電変換機能素子の製造方法であって、

25 エッチング後に平坦な面が得られる面方位の基板面に前記拡散源を配置することを特徴とする光電変換機能素子の製造方法。

24. 前記基板は、ZnTe, ZnSe, ZnO の何れかであることを特徴とする請求項 23 に記載の光電変換機能素子の製造方法。

25. 前記エッチング後に平坦な面が得られる面方位の基板面は、(111) Zn 面、(001) 面、または (011) 面であることを特徴とする請求項 23 ま

たは請求項 2 4 に記載の光電変換機能素子の製造方法。

2 6 . 前記エッチング後に平坦な面が得られる面方位の基板面は、(1 1 1) Zn 面、(0 0 1) 面、または(0 1 1) 面から 1 0 度以内の傾き角度を有することを特徴とする請求項 2 3 または請求項 2 4 に記載の光電変換機能素子の製造方法。

2 7 . 前記拡散源を配置する前に、基板表面を化学的にエッチングすることを特徴とする請求項 2 3 から請求項 2 6 の何れかに記載の光電変換機能素子の製造方法。

2 8 . 前記化学的エッチングは、臭素酸系、または臭素系のエッチャントによるエッチングであることを特徴とする請求項 2 7 に記載の光電変換機能素子の製造方法。

2 9 . 周期表第 1 2 (2 B) 族元素および第 1 6 (6 B) 族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、第 1 の導電型の前記基板を第 2 の導電型にする元素を含む拡散源を基板表面に配置し、当該拡散源に熱処理を施して熱拡散により p n 接合を形成し、前記基板の表裏に電極を形成する光電変換機能素子の製造方法において、

前記拡散源の膜厚を 5 nm から 5 0 nm とすることを特徴とする光電変換機能素子の製造方法。

3 0 . 前記拡散源の膜厚を 5 nm から 2 0 nm とすることを特徴とする請求項 2 9 に記載の光電変換機能素子の製造方法。

3 1 . 前記熱拡散の処理温度は、3 0 0 °C から 5 5 0 °C であることを特徴とする請求項 2 9 または請求項 3 0 に記載の光電変換機能素子の製造方法。

3 2 . 前記熱拡散の処理時間は、前記拡散源が拡散処理終了後に所定の厚さ以上で残留する範囲とすることを特徴とする請求項 2 9 から請求項 3 1 の何れかに記載の光電変換機能素子の製造方法。

3 3 . 前記基板は、ZnTe, ZnSe, ZnO の何れかであることを特徴とする請求項 2 9 から請求項 3 2 の何れかに記載の光電変換機能素子の製造方法。

3 4 . 前記拡散源は、Al, Ga, In、またはそれらの合金であることを特徴とする請求項 2 9 から請求項 3 3 の何れかに記載の光電変換機能素子の製造方法。

35. 周期表第12(2B)族元素および第16(6B)族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、第1の導電型の前記基板を第2の導電型にする元素を含む拡散源を基板表面に配置して、当該拡散源に熱処理を施して熱拡散によりpn接合を形成し、該基板の両面に電極を設けてなる光電変換機能素子であって、

5 前記化合物半導体結晶基板は、キャリア濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であることを特徴とする光電変換機能素子。

36. 前記化合物半導体結晶基板は、所定量の周期律表第15(5B)族元素をドープして所望のキャリア濃度とされることを特徴とする請求項35に記載の光電変換機能素子。

10 37. 前記基板は、ZnTe, ZnSe, ZnOの何れかであることを特徴とする請求項35または請求項36の何れかに記載の光電変換機能素子。

38. 前記拡散源が、Al, GaまたはInあるいはそれらの合金であることを特徴とする請求項35または請求項37に記載の光電変換機能素子。

15 39. 周期表第12(2B)族元素および第16(6B)族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、第1の導電型の前記基板を第2の導電型にする元素を含む拡散源を基板表面に配置して、当該拡散源に熱処理を施して拡散によりpn接合を形成し、該基板の両面に電極を設けてなる光電変換機能素子であって、

前記拡散の深さを前記基板の表面から $0.3 \mu\text{m}$ 以上 $2.0 \mu\text{m}$ 以下としたことを特徴とする光電変換機能素子。

20 40. 発光中心波長が 550 nm から 570 nm であることを特徴とする請求項39に記載の光電変換機能素子。

41. 前記基板は、ZnTe, ZnSe, ZnOの何れかであることを特徴とする請求項39または請求項40に記載の光電変換機能素子。

25 42. 前記拡散源が、Al, GaまたはInあるいはそれらの合金であることを特徴とする請求項39から請求項41の何れかに記載の光電変換機能素子。

43. 周期表第12(2B)族元素および第16(6B)族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、第1の導電型の前記基板を第2の導電型にする元素を含む拡散源を基板表面に配置して、当該拡散源に熱処理を施して熱拡散によりpn接合を形成し、該基板の両面に電極を設けてなる光電変換機能素子であって、

前記pn接合は、拡散後の基板の中央部に部分的に形成されることを特徴とする光電変換機能素子。

44. 前記拡散源は、前記基板の表面において、基板の周縁部から所定距離内側のみに部分的に蒸着され、熱拡散処理後に該拡散源が前記電極の一方として残されていることを特徴とする請求項43記載の光電変換機能素子。

45. 前記基板は、ZnTe, ZnSe, ZnOの何れかであることを特徴とする請求項43または請求項44に記載の光電変換機能素子。

46. 前記拡散源がAl, GaまたはInあるいはそれらの合金であることを特徴とする請求項43から請求項45の何れかに記載の光電変換機能素子。

47. 請求項43から請求項46の何れかに記載の光電変換機能素子の製造方法であって、

前記基板上に、少なくとも該基板を光電変換機能素子のチップに切断する切断手段が通過する部分を覆い、前記拡散源が配置される部分が開口されたマスクを設置し、

15 該マスクを介して、前記拡散源を部分的に蒸着し、

前記拡散源を熱拡散させてpn接合を形成し、前記基板の表裏に電極を形成した後に、前記マスクによって覆われて前記拡散源が蒸着されなかった部分において、所定の切断手段により光電変換機能素子のチップに切り分けることを特徴とする光電変換機能素子の製造方法。

20 48. 前記切断手段はダイシングソーであり、前記基板の切断手段が通過する部分は、前記ダイシングソーの刃の幅の2倍以上の幅で形成されることを特徴とする請求項47記載の光電変換機能素子の製造方法。

1 / 3

図 1

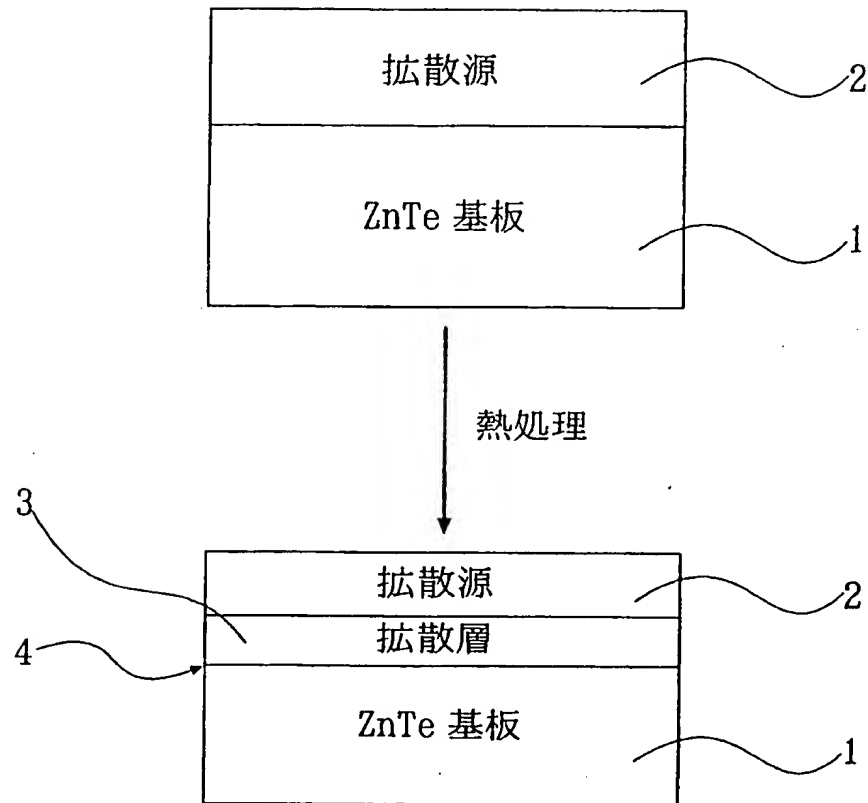
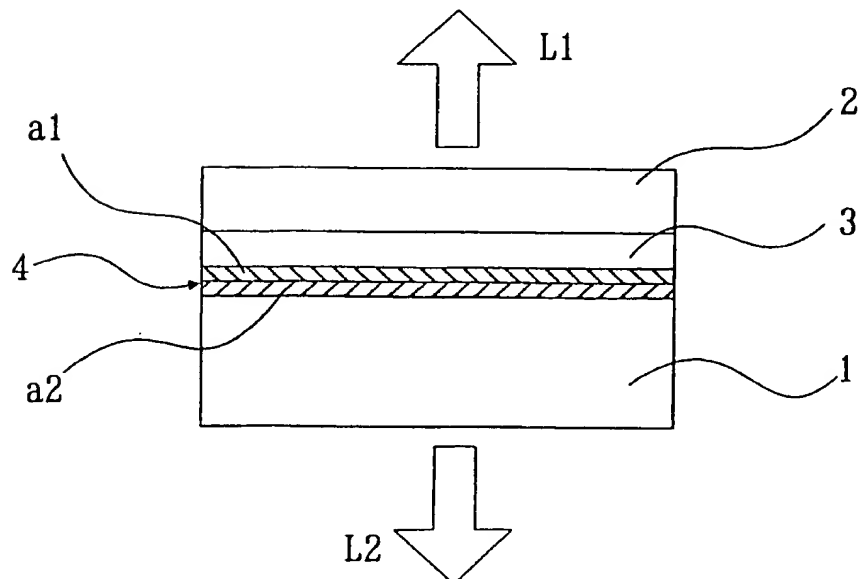


図 2



THIS PAGE BLANK (USPTO)

2 / 3

図 3

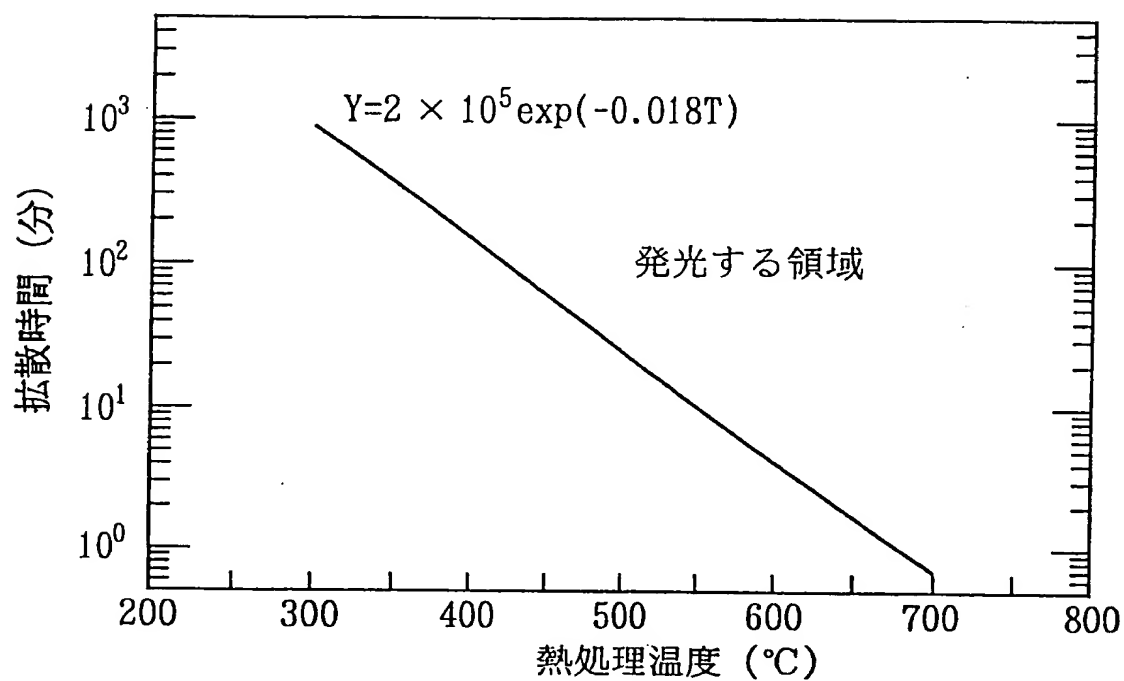
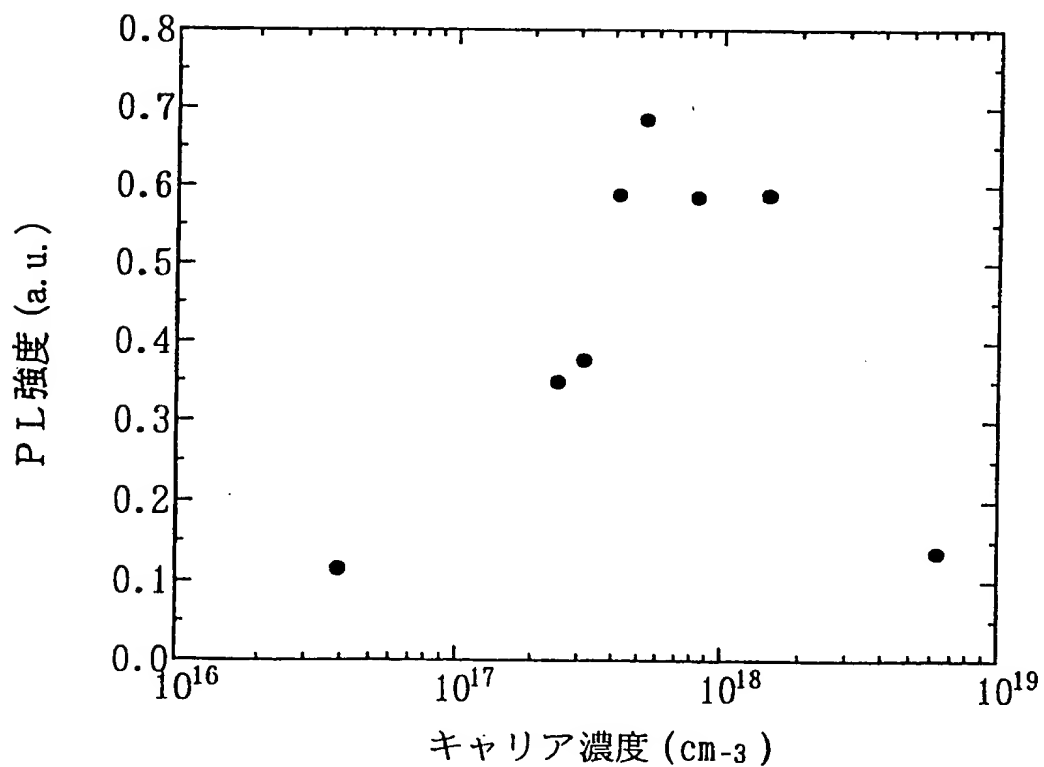


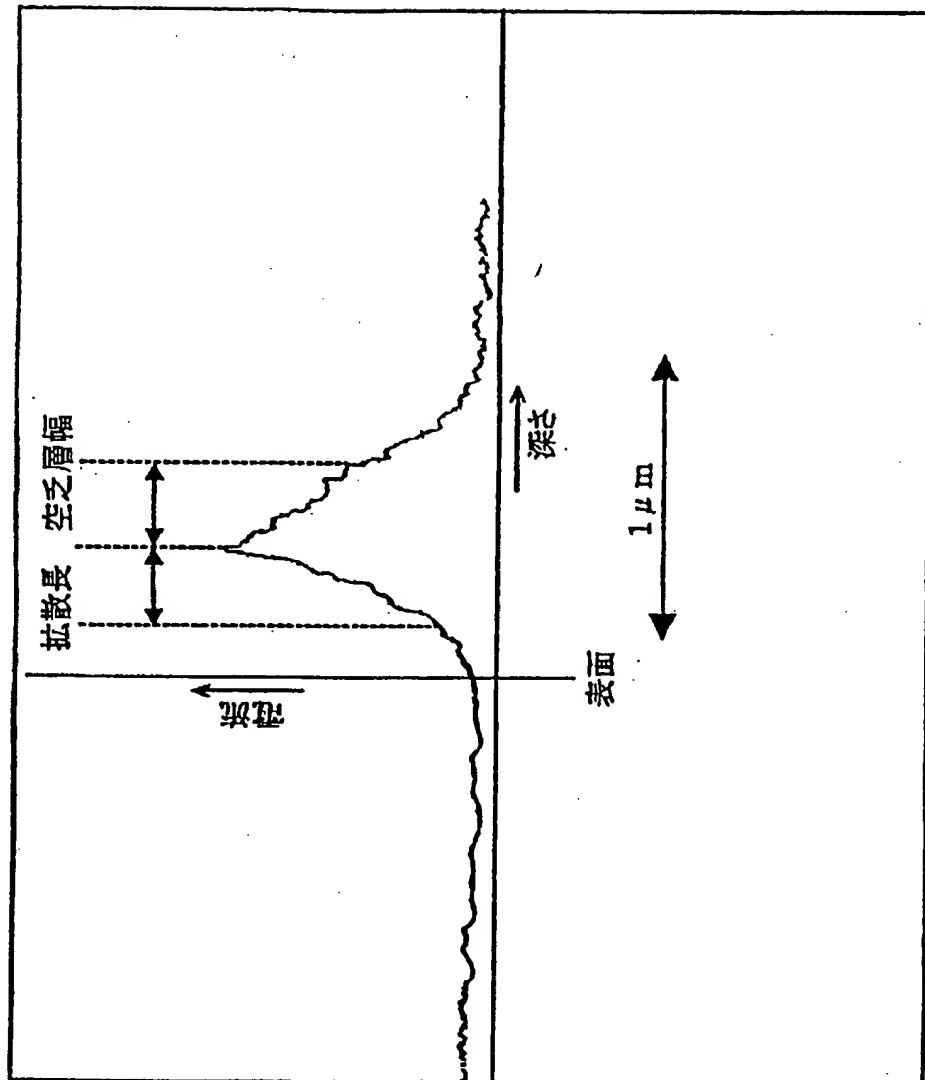
図 4



THIS PAGE BLANK (USPTO)

3 / 3

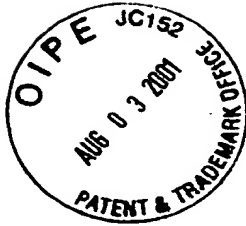
図 5



JC [redacted] ec'

T/PTO

0 3 AUG 2001



THIS PAGE BLANK (USPTO)



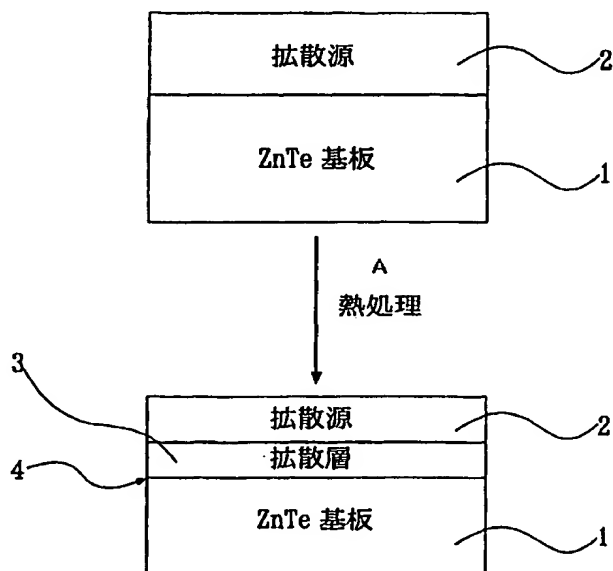
(51) 国際特許分類7 H01L 33/00, 21/322, 21/385, H01S 5/327		A1	(11) 国際公開番号 WO00/46862
			(43) 国際公開日 2000年8月10日(10.08.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/00562 (22) 国際出願日 2000年2月2日(02.02.00) (30) 優先権データ 特願平11/29138 1999年2月5日(05.02.99) JP 特願平11/29150 1999年2月5日(05.02.99) JP 特願平11/282011 1999年10月1日(01.10.99) JP 特願平11/286567 1999年10月7日(07.10.99) JP 特願平11/295007 1999年10月18日(18.10.99) JP 特願平11/304228 1999年10月26日(26.10.99) JP 特願平11/311279 1999年11月1日(01.11.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 ジャパンエナジー (JAPAN ENERGY CORPORATION)[JP/JP] 〒105-8407東京都港区虎ノ門二丁目10番1号 Tokyo, (JP)		(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 佐藤賢次(SATO, Kenji)[JP/JP] 荒川篤俊(ARAKAWA, Atsutoshi)[JP/JP] 花房幹夫(HANAFUSA, Mikio)[JP/JP] 野田 朗(NODA, Akira)[JP/JP] 〒335-8502 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式会社 ジャパンエナジー内 Saitama, (JP) (74) 代理人 荒船博司(ARAFUNE, Hiroshi) 〒162-0832 東京都新宿区岩戸町18番地 日交神楽坂ビル5階 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CN, US 添付公開書類 国際調査報告書	

(54)Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION FUNCTIONAL ELEMENT AND PRODUCTION METHOD THEREOF

(54)発明の名称 光電変換機能素子およびその製造方法

(57) Abstract

A photoelectric conversion functional element which uses a compound semiconductor crystal substrate consisting of Group 12 (2B) elements and Group 16 (6B) elements in the periodic table, wherein a substrate low in dislocation density and deposition density is used, elements for forming the substrate of a first conduction type into one of a second conduction type are thermally diffused from the substrate surface to thereby form pn junctions, and electrodes are formed on the front and rear surfaces of the substrate. In addition, a diffusion-source containing elements used for first conduction type-to-second conduction type conversion of the substrate is disposed on the front surface of the substrate to prevent formation of deficiencies for compensating for an impurity level formed by the elements in the substrate during a diffusion process and getter the impurities on the front surface of the substrate by means of the diffusion source. Accordingly, a conduction type of a II-VI compound semiconductor can be controlled to permit a stable production of photoelectric conversion functional elements excellent in luminous characteristics.



2...DIFFUSION SOURCE
 1...ZnTe SUBSTRATE
 3...DIFFUSION LAYER
 A...HEAT TREATING

(57)要約

周期表第12(2B)族元素および第16(6B)族元素からなる化合物半導体結晶基板を用いた光電変換機能素子であって、転位密度または析出物の密度が低い基板を用いるとともに、第1の導電型の前記基板を第2の導電型にする元素を基板表面より熱拡散させることによりpn接合を形成し、前記基板の表裏に電極を形成してなる光電変換機能素子である。

さらに、前記第1の導電型の前記基板を第2の導電型にする元素を含む拡散源を前記基板表面に配置して、拡散プロセス中に前記元素が前記基板中に形成する不純物準位を補償する欠陥が形成されることを阻止するとともに、前記拡散源により基板表面の不純物をゲッタリングするようにしている。

これより、II-VI族化合物半導体の導電型を制御することが可能となり、発光特性に優れた光電変換機能素子を安定して製造できるようになった。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	MN	モンゴル	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MX	メキシコ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MZ	モザンビーク	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国				

明細書

光電変換機能素子およびその製造方法

5 技術分野

本発明は、周期表第 12 (2B) 族元素および第 16 (6B) 族元素からなる化合物半導体結晶基板を用いて作製される LED (発光ダイオード) や LD (半導体レーザ) 等の光電変換機能素子およびその製造方法に適用して有用な技術に関する。

10

背景技術

周期表第 12 (2B) 族元素および第 16 (6B) 族元素からなる化合物半導体 (以下、II-VI 族化合物半導体という。) は、CdTe (テルル化カドミウム) を除き、一般に p 型、n 型の導電型の自由な制御が困難であるため、これら
15 の材料を用いて実用化された光電変換機能素子およびその製造方法は極めて少なく、限定された範囲に留まっている。

例えば、ZnSe 系の材料を用いて、光電変換機能素子としての発光ダイオードを作製する方法においては、GaAs 基板上に分子線エピタキシャル成長法により何層もの ZnSe 系の混晶薄膜を形成し、その後に電極を形成して pn 接合
20 型の発光ダイオードを作製している。

この発光ダイオードの作製に際して、ZnSe 系材料は、熱平衡状態では p 型半導体の制御が困難であるため、ラジカル粒子ビーム源とよばれる特殊な装置を用いて、熱平衡状態ではないエピタキシャル成長法を適用して混晶薄膜を形成していた。

25 このような ZnSe 系の材料を用いた光電変換機能素子としては、例えば 480 nm の青色 LED が試作されている。また、CdZnSe-ZnSe の量子井戸構造で青色 LD の作製が報告され、青色系デバイスとして注目されている。

しかしながら、前述したように、II-VI 族化合物半導体を用いた光電変換機能素子にあっては、II-VI 族化合物半導体の導電型の制御が困難であるという物性

に阻まれて、材料系が極めて限定されてしまい、前記 ZnSe 系の材料以外では、II-VI 族化合物半導体を用いた光電変換機能素子は未だ実用化されるに至っていない。

また、ZnSe 系材料を用いた光電変換機能素子を作製するにしても、導電型の制御を可能にするためには、エピタキシャル成長方法を用いる必要があるため生産性が低く、さらにラジカル粒子ビーム源などの高価な装置を必要とするため、製造コストも嵩むという難点を抱えていた。

そこで、発明者等は、II-VI 族化合物半導体単結晶基板を用い、第 1 の導電型の基板を第 2 の導電型にする元素を含む拡散源を基板表面より熱拡散させ pn 接合を形成する光電変換機能素子の形成方法を提案した。

しかしながら、前記の方法で作製した光電変換機能素子の特性は、用いる基板の品質に強く依存し、発光効率の良い光電変換機能素子を安定して作製することができないという問題があった。

本発明は、上述のような問題を解決すべくなされたものであり、II-VI 族化合物半導体結晶基板を用いて、発光効率の良い光電変換機能素子を安定して製造できる方法を提供することを主な目的とする。

発明の開示

まず、本発明者等は、いくつかの製造方法で作製された周期表第 12 (2B) 族元素および第 16 (6B) 族元素からなる化合物半導体 (II-VI 族化合物半導体) である ZnTe 基板上に、拡散源を蒸着して熱拡散により pn 接合を形成し、その後、発光特性と基板品質 (特に結晶転位) との相関関係を調べた。

その結果、高温の水酸化ナトリウム水溶液でエッチングすることで得られるビット (以下、エッチビットと称する。) の密度が 20,000 個/cm² 以下、好ましくは、10,000 個/cm² 以下、特に好ましくは 5,000 個/cm² 以下、更には 2,000 個/cm² 以下である基板を用いて作製した発光ダイオードからは、緑色の発光を確認することができた。

一方で、エッチビットの密度が 20,000 個/cm² を越えている基板を用いて作製した発光ダイオードでは、発光を確認できなかった。

なお、水酸化ナトリウムによるエッチピットは、結晶中に存在する転位に起因して生じていることが別の実験で確認された。そのため、ZnTe基板では転位密度とエッチピット密度を同等に扱うことができる。

5 以上の研究結果から、発光ダイオードの発光現象は、基板表面の転位密度またはエッチピット密度に大きく依存することが判明した。

ところで、II-VI族化合物半導体中には育成方法、育成条件によって結晶内部に多くの析出物が存在することが知られている。例えば、可視発光ダイオード用の基板に用いられるII-VI族化合物半導体は、禁制帯幅が広く透明であり、光学顕微鏡によって基板内部の析出物を観察することができる。

10 そこで、析出物の密度の異なるp型ZnTe基板を用意し、例えばAlまたはInを拡散源として基板表面に蒸着し、熱拡散によりpn接合を形成した。このようにして形成された発光ダイオードの特性を比較した。倍率100~200倍の光学顕微鏡の焦点視野内で観察できたpn接合界面に存在する粒径が0.3~10 μ mの析出物の密度が、100,000個/cm²以下であるとき、好ましくは、50,000個/cm²以下であるときに、再結合によるリーク電流が少ない
15 発光効率の良い発光ダイオードを得ることができた。

一方、前記析出物の密度が100,000個/cm²を超えると、発光効率は低下した。特に、5 μ mより大きな析出物のある基板では、一桁小さい値の10,000~50,000個/cm²でもリーク電流は増加し発光効率が低下すること
20 がわかった。

これより、前記リーク電流は、pn接合界面の析出物が電流の通路を形成しているために発生すると考えられる。

したがって、pn接合界面における析出物の抑制がリーク電流を低減し、発光効率を向上させるのに重要な役割を果たすものと推測される。

25 ところで、走査型電子顕微鏡での観察結果から、界面に存在する析出物の数は、光学顕微鏡で観察される数よりも一般的に少ない。

これは、析出物の大きさに依存し、析出物の大きさが1 μ m程度のときは界面に存在する析出物の密度と光学顕微鏡で観察される析出物の密度とは同程度であるが、析出物の大きさが小さいときは界面に存在する析出物の密度は光学顕微鏡

で観察される析出物の密度に比べて一桁ほど小さくなる。

そして研究の結果、接合界面に存在する析出物の数が $50,000$ 個/ cm^2 以下であるとき、再結合によるリーク電流が少ない効率の良い光電変換機能素子を得ることができた。

- 5 本願に係る第1の発明は、上記知見に基づいてなされたもので、周期表第12 (2B) 族元素および第16 (6B) 族元素からなる化合物半導体結晶基板を用いる光電変換機能素子において、欠陥密度が低い基板を用いるとともに、第1の導電型の前記基板を第2の導電型にする元素を基板表面より熱拡散させることにより、前記基板の表面付近にpn接合を形成したものである。

- 10 これによれば、再結合によるリーク電流を低減することができ、発光効率の高い光電変換機能素子（例えば緑色発光の発光ダイオード）を安定して得ることができる。

- なお、前記基板の導電型（第1の導電型）がp型の場合には前記熱拡散させる元素は基板をn型にする不純物（ドナー）であり、前記基板の導電型がn型の場合には前記熱拡散させる元素は基板をp型にする不純物（アクセプタ）である。

また、前記基板としては、 $90 \sim 130^\circ\text{C}$ の水酸化ナトリウム水溶液でエッチングして得られるピットの密度が、 $20,000$ 個/ cm^2 以下、より望ましくは $10,000$ 個/ cm^2 以下、特に好ましくは $5,000$ 個/ cm^2 以下、更には $2,000$ 個/ cm^2 以下のものを用いるようにするとよい。

- 20 なお、ZnTe基板では転位密度と水酸化ナトリウムにより現れるエッチピット密度を同等に扱うことができるので、前記基板としては、転位密度が、 $20,000$ / cm^2 以下、より望ましくは $10,000$ / cm^2 以下、特に好ましくは $5,000$ / cm^2 以下、更には $2,000$ / cm^2 以下のものを用いるようにしてもよい。あるいは、前記基板をエッチングしたときに現れるエッチピットの密度は、
- 25 基板の転位密度と相関があるので、他のエッチング液で現れるエッチピットの密度を条件とすることもできる。

また、前記基板としては、前記pn接合の界面において、倍率 $100 \sim 200$ 倍の光学顕微鏡の焦点視野内で観察できる粒径 $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$ の析出物の密度が $100,000$ 個/ cm^2 以下のものを用いるようにしてもよい。

さらに、前記基板は、ZnTe、ZnSe、ZnOの何れかで形成されるようにするとよい。

前記手段によれば、前記pn接合の界面を挟む両側の発光領域から発生される光の波長がそれぞれ異なる光電変換機能素子が得られる。

- 5 より具体的には、前記基板としてp型ZnTeを用い、第1の導電型の前記基板を第2の導電型にする元素を含む拡散源としてAl、Ga、Inまたはこれらを含む合金を用いて製造した光電変換機能素子において、pn接合の界面を挟んで、前記拡散源側の発光領域からの光は波長550～700nmの緑色光～赤色光であり、前記基板側の発光領域からの光は波長580～700nmの黄色光～
10 赤色光である。

詳細は表1に示す通りである。

【表1】

拡散源	拡散源側の発光領域からの発光	基板側の発光領域からの発光
Alまたはこれを含む合金	波長550～630nmの緑色光～橙色光	波長580～630nmの黄色光～橙色光
Inまたはこれを含む合金	波長550～700nmの緑色光～赤色光	波長610～700nmの橙色光～赤色光
Gaまたはこれを含む合金	波長550～660nmの緑色光～橙色光	波長610～660nmの橙色光～赤色光

- さらに、本発明者等は、II-VI族化合物半導体の導電型の制御方法について検討を重ねた。そして、拡散により不純物を結晶中に導入する場合に、拡散工程で
15 空孔が形成されるのを抑えることができるならば自己補償効果を抑制し、効率よく導電型を制御することが可能になると推論した。

- この推論に基づいて研究を重ねた結果、第1の導電型を示すII-VI族化合物半導体基板表面に、該基板を第2の導電型にする元素を含んだ拡散源を配置して熱
20 拡散させることで、拡散工程中に基板表面から揮発性の高い基板の構成元素が抜け空孔が形成されるのを阻止できるとの成果を得た。

また、基板表面に残留している不純物について、拡散源に含まれる元素と不純

物との化合物が、基板の構成元素と不純物との化合物より、拡散温度において安定であれば、基板表面から不純物を取り除くことができ、基板表面の純度を上げる効果があることも分かった。

そして、前記研究の成果を踏まえて、p型ZnTe基板表面に、前記基板をn
5 型にする不純物と成り得るAlまたはInを真空中で蒸着してAlまたはInの薄膜を形成し、N₂雰囲気中で熱処理する実験を行った。

その結果、蒸着されたAlまたはInは基板表面から揮発性の高いZnが蒸発するのを防止でき、基板に空孔が発生するのを抑制する効果があることが分かった。

10 また、AlまたはInは、ZnTe基板中の酸素等の不純物と安定な化合物を形成するため、基板の表面層から不純物を取り除き、基板表面の純度を上げることが期待できる。

そして、前記AlまたはInを熱拡散させた基板の両面にオーミック電極を形成して光電変換機能素子としての発光ダイオードを試作した。この発光ダイオードは整流特性を示し、発光を確認することができた。また、前記AlまたはIn
15 をを熱拡散する方法によりpn接合が形成されていることが、EBIC法(Electron Beam Induced Current Method)により確認された。

以上のことから、この方法がII-VI族化合物半導体のpn接合形成に有効であることを実証することができた。

20 また、拡散源としてAlとInを用いた場合を比較した結果、Alを用いた場合の方が、Inを用いた場合に比べ発光色がより緑色に近いことが分かった。さらにまた、Inを用いた場合は、赤色の発光が混じることも分かった。この赤色の発光は、主に、酸素不純物に起因した発光であると考えられる。すなわち、結晶中に取り込まれた酸素はTe格子位置に入り赤色で発光することが知られており、酸素がZnと結合した形で結晶中に存在していると考えられる。
25

ここで、AlやInは酸素との結合が強く、そのギブスの自由エネルギーはそれぞれアニール温度600℃付近で-1,690kJ/mol、-635kJ/molと小さく、ZnOのギブスの自由エネルギー(-260kJ/mol)に比べて安定である。また、Alの酸化物がInの酸化物に比べてより安定であることから、A

l が Z n T e 基板中から酸素をゲッタリングする効果が大きいため、酸素に起因する赤色の発光がなかったと考えられる。

酸化物の自由エネルギーが小さな C、S i、B i 等でも同様の効果が期待できる。

- 5 また、II-VI 族化合物半導体中の長波長側に発光ピークを持つ不純物としては酸素の他に、A u、A g、C u や L i 等があげられる。

A u、A g、C u は、Z n との化合物より C l 等のハロゲンとの化合物の方が安定であるため、ハロゲンを含む拡散源を用いることでこれらの不純物を拡散工程で基板中より取り除くことが可能である。

- 10 次に、拡散工程の熱処理温度について、300℃から700℃の範囲にわたって種々実験を重ねた結果、低温領域ではより均一な拡散が可能であり、300～430℃の範囲で熱処理を行うことが好ましいことがわかった。

また、熱処理時間を数分から十数時間の範囲で変えて種々実験を重ねた結果、熱処理時間は A l と I n それぞれにおいて規定された時間以上であればよいが、

- 15 拡散工程終了時に表面に拡散源が基板表面に残留していない場合には、良好な電流、電圧特性が得られず、発光しない場合が多いことが判明した。

これは、拡散終了時に拡散源が十分な厚さで基板表面に残っていない場合は、Z n が蒸発して基板中に空孔等の欠陥が発生するのを拡散源により十分に抑制できなかったためであると考えられる。また、基板中に存在する酸素等の不純物を
20 拡散源により十分にゲッタリングできなかったためとも考えられる。従って、拡散終了時に拡散源が十分な厚さで基板表面に残っていることが重要であることが分かった。

- 本願に係る第2の発明は、上記知見に基づいてなされたもので、周期表第12
(2B) 族元素および第16(6B) 族元素からなる化合物半導体結晶基板を用
25 い、第1の導電型の前記基板を第2の導電型にする元素を含む拡散源の熱拡散により前記基板の表面付近に p n 接合を形成し、該基板の両面に電極を設ける工程を含む光電変換機能素子の製造方法において、前記拡散源を前記基板表面に配置して拡散工程中に前記拡散源に含まれる元素が前記基板中に形成する不純物準位を補償する欠陥が基板に形成されるのを阻止し、さらに、前記拡散源が基板表面

の不純物をゲッタリングする元素を含むようにしたものである。

これにより、自己補償効果を抑制してII-VI族化合物半導体の導電型の制御性を効率よく向上させることができるとともに、基板表面の純度を上げることができ、発光効率の良い光電変換機能素子を得ることができる。

- 5 なお、前記基板の導電型（第1の導電型）がp型の場合には前記拡散源に含まれる元素は基板をn型にする不純物（ドナー）であり、前記基板の導電型がn型の場合には前記拡散源に含まれる元素は基板をp型にする不純物（アクセプタ）である。

- 10 また、前記基板の導電型（第1の導電型）とは異なる導電型（第2の導電型）を示す準位を補償する欠陥は、空孔、または、当該空孔を含む欠陥である場合を含む。

- 15 さらに、拡散温度において、前記拡散源と基板中の不純物が結合した化合物のギブスの自由エネルギーが、前記基板の構成元素と前記不純物が結合した化合物のギブスの自由エネルギーより小さくなるような物質で前記拡散源は構成されるようにする。

または、拡散温度において、前記拡散源に含まれる元素と基板中の不純物が結合した化合物のギブスの自由エネルギーが、前記基板の構成元素と前記不純物が結合した化合物のギブスの自由エネルギーより小さくなるような元素を含むように前記拡散源は構成されるようにする。

- 20 また、基板中の不純物は、O、Li、Ag、Cu、Auの少なくとも一つである。

拡散源としては、Al、Ga、Inまたはそれらの合金、あるいは、Cl、Br、Iまたはそれらの合金を用いるとよい。

- 25 また、基板中の不純物をゲッタリングする前記拡散源に含まれる元素は、第1の導電型の前記基板を第2の導電型にする元素よりも前記基板中への拡散速度が遅い元素とするとよい。

基板中の不純物をゲッタリングする前記拡散源に含まれる元素は、B、Si、Cの少なくとも一つとすることができる。

また、前記拡散源は、スパッタリング法、抵抗加熱法、エレクトロンビーム法

の何れかの方法で真空中で基板表面に蒸着されるようにするとよい。

また、前記拡散の熱処理温度は、 $300^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ とするとよい。

さらに、前記拡散源を、 $1,000 \sim 10,000 \text{ \AA}$ 、好ましくは $1,500 \sim 5,000 \text{ \AA}$ の膜厚で形成するようにする。

- 5 また、前記拡散源は、前記拡散終了後に基板表面に所定の厚さで残留するようにするとよい。

なお、前記拡散源は、前記拡散終了後に 100 \AA 以上、好ましくは 300 \AA 以上の厚さで残留するようにする。

- 10 また、前記拡散源がAlまたはInのとき、拡散時間は、拡散時間Yと熱処理温度Tとの関係を示す関係式 $Y = 2 \times 10^5 \exp(-0.018T)$ で特定される時間よりも長くなるようにするとよい。

なお、前記基板は、ZnTeとするのが望ましい。

さらに、本発明者は、光電変換機能素子の発光特性について調査したところ、発光特性は拡散源を配置する基板の面方位に強く依存していることを発見した。

- 15 そして、種々の基板面方位に拡散源を配置して光電変換機能素子を作製し、繰り返し実験を行った。

- 20 具体的には、II-VI族化合物半導体単結晶の一つであるZnTe結晶を種々の面方位で切断して基板とし、該基板表面に拡散源Alを蒸着し、熱拡散によりpn接合を形成し、該基板の両面に電極を設けて光電変換機能素子を作製して、これらの試料について発光特性を調べた。

その結果、基板面が $(111) \text{ Te}$ 面以外である試料では、基板の略全面から発光を確認することができたが、基板面が $(111) \text{ Te}$ 面である試料からは弱い発光しか確認することができなかった。

- 25 そして、この原因を究明すべく、 $(111) \text{ Te}$ 面とその他の面を比較したところ、 $(111) \text{ Te}$ 面は基板をエッチングした後に面荒れを起こしていた。一方、 $(111) \text{ Te}$ 面以外の $(111) \text{ Zn}$ 面、 (001) 面、 (011) 面はエッチングした後も面荒れを起こしていなかった。

また、前記面荒れを起こしている表面に拡散源としてのAlを蒸着したところ、Alと基板表面の密着性が悪かった。したがって、基板中への熱拡散が部分的に

しか生じなかったと考えられる。実際に、(111) Te面に蒸着した拡散源は容易に剥がれる現象が確認された。

また、拡散の様子を面内で調べた結果、基板面が(111) Te面である試料では、拡散深さは均一ではなくバラツキが大きく、さらに、拡散していない部分も多く観察された。一方、基板面が(111) Te面以外である試料では、略均一に拡散していることが判った。

以上のことから、基板表面の面荒れが拡散の不均一性をもたらし、発光特性を劣化させているとの知見を得た。したがって、良好な発光特性を得るには少なくとも表面荒れを起こさない条件でエッチングすることが重要であるとの結論に達した。

そこで、表面荒れを起こさないエッチャントを種々試したが、(111) Te面については適当なエッチャントを見出すことはできなかった。

一方、(111) Te面以外の面では、臭化水素酸やBr-メタノール系などのエッチャントでエッチングすることにより、比較的平坦な表面状態を得ることができると確認された。

また、基板面が(111) Zn面、(001)面、または(011)面から10度以内で傾いた面である基板でも、臭化水素酸やBr-メタノール系などのエッチャントでエッチングすることにより表面荒れのない平坦な表面を得ることができた。

本願に係る第3の発明は、上記知見に基づいてなされたもので、周期表第12(2B)族元素および第16(6B)族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、第1の導電型の前記基板を第2の導電型にする元素を含む拡散源を前記基板表面に配置し、熱拡散により前記基板の表面付近にpn接合を形成し、該基板の両面に電極を設ける工程を含む光電変換機能素子の製造方法において、エッチング後に平坦な面が得られる面方位の基板面に前記拡散源を配置するようにしたものである。

これにより、基板面方位を限定して面方位の発光特性への影響を回避して、発光効率の良好な光電変換機能素子を安定して作製することができる。

ここで、前記基板は、ZnTe、ZnSe、ZnOの何れかであるようにする

とよい。

また、基板面が(111) Zn面、(001)面、または(011)面である基板を用いると、エッチング後に平坦な面を得ることができる。

5 または、基板面が(111) Zn面、(001)面、または(011)面から10度以内で傾いた面である基板を用いても、エッチング後に平坦な面を得ることができる。

また、前記拡散源を配置する前に、基板表面を化学的にエッチングするようにしてもよく、この場合、臭素酸系、または臭素系のエッチャントでエッチングすることが好ましい。

10 さらに、本発明者等が、光電変換素子の製造方法について検討を重ねた結果、低温(300~550℃)でかつ比較的長時間(拡散処理後に拡散源が残留していることを要する)拡散処理を行った方が均一に拡散源を構成する元素が拡散されるため、発光特性も安定することが判明した。

15 そして、拡散処理条件が同じならば、拡散後に拡散源を介して得られる発光特性は拡散源に起因するはずであるという推論のもと、発光特性をより安定させるのに最適な拡散源の蒸着条件を決定すべく実験を重ねた。

ここで、拡散処理条件は420℃で16時間とした。また、基板には、II-VI族化合物半導体の一つであるp型ZnTe基板を用い、拡散源にはAlを用いて実験を行った。

20 まず、前記ZnTe基板上に真空蒸着により、5nm、10nm、20nm、50nm、100nm、200nm、500nmの厚さで前記Al拡散源の薄膜を形成し、420℃で16時間の拡散処理を行い、pn接合を形成した。このとき、前記拡散条件による拡散処理終了後、何れの厚さの拡散源も基板上に残留していた。その後、前記ZnTe基板の裏面側に電極を設けて発光ダイオードとし、
25 蒸着した拡散源の厚さと拡散源を介して観察される光の発光特性との相関関係を調べた。

その結果、蒸着した拡散源の膜厚が5~50nmの場合、Al拡散源を介して観察される光は、発光強度が高くかつ安定した緑色光であったのに対し、蒸着した拡散源の膜厚が50nmを越えた場合には、黄色光の方が緑色光に比べ相対強

度が強くなり、また、全体的には発光強度が低下することが判った。

この結果より、本発明者は、黄色の発光中心は過剰な Al に起因する欠陥にあるのではないかと考えた。すなわち、Al 拡散源の膜厚が増加すると ZnTe 基板内に拡散する Al の濃度が増加するため、ZnTe 基板内に Al に起因する欠
5 陥が増加して黄色発光の強度が増加するのではないかと推論した。

そして、前記推論に基づいて検討を重ねた結果、拡散源の膜厚を適当に制限することにより良好な発光特性を有する光電変換素子を製造することに成功した。

さらに、本発明者は、拡散源の基板への拡散距離と得られる光電変換機能素子の発光特性について検討した。そして、ZnTe 基板上に Al 拡散源が残ってい
10 れば拡散距離は拡散処理条件に強く依存し、Al 拡散源の膜厚はほとんど影響しないことに気づいた。これより、拡散処理条件が同じなら Al の拡散距離も同じになるので、pn 接合位置で発光した光が基板と拡散源との界面に達したときの発光強度も同じになると考えられる。

しかし、Al 拡散源を介して得られる発光強度は Al 拡散源の膜厚によって異
15 なっていた。そして、さらに検討を重ねた結果、Al 拡散源の膜厚に伴って Al 拡散源の透過率が変化するため Al 拡散源を介して得られる光の強度が変化することに気づいた。そこで、拡散源の膜厚を薄くして光を透過しやすくしたところ、発光強度が強かつ安定した緑色発光を得ることができた。

こうして、蒸着する拡散源の膜厚を薄くすれば、拡散処理後に残留した拡散源
20 も極めて光透過率が高くなるので、拡散処理後に拡散源を除去して新たに透明電極を形成しなくても、拡散源を電極として利用して光取り出し効率を向上させることができた。

本願に係る第 4 の発明は、上記知見に基づいてなされたもので、周期表第 12
(2B) 族元素および第 16 (6B) 族元素からなる化合物半導体結晶基板を用
25 い、第 1 の導電型の前記基板を第 2 の導電型にする元素を含む拡散源を前記基板表面に配置し、熱拡散により前記基板の表面付近に pn 接合を形成し、該基板の両面に電極を設ける工程を含む光電変換機能素子の製造方法において、前記拡散源を 5 nm から 50 nm の膜厚で前記基板表面に配置するようにしたものである。

これにより、基板内に拡散される拡散源の量（濃度）を制御できるので、拡散

源に起因して基板内に形成される欠陥により発光特性が変化することを防止することができ、発光特性に優れた光電変換機能素子を生産することができる。

特に、前記拡散源の膜厚は5～20 nmとするとより効果的である。これにより、拡散処理後に基板表面に残留した拡散源は十分な光透過率を有する薄さとなるので、拡散源を透過する光の強度が強くなり、ITO等の透明電極を形成しなくとも光取り出し効率が良好な光電変換機能素子を簡易な工程で比較的安価に製造することができる。

また、前記拡散の処理温度は300～550℃とするのがよい。また、前記拡散の処理時間は、前記拡散源が拡散処理後に所定の厚さ、例えば3～15 nmの厚さで残留するように設定するのがよい。

ここで、前記基板は、ZnTe、ZnSe、ZnOとするとよい。さらに、前記拡散源は、Al、Ga、In、またはそれらの合金とすることができる。

次に、本発明者等は、光電変換機能素子の発光強度と拡散源を拡散させる前の基板のPL (photoluminescence) 強度との関係を調査したところ、両者は強い相関関係にあることが判った。これより、PL強度が高い基板を用いて光電変換機能素子を製造すれば、優れた発光特性を有する光電変換機能素子を得られるとの知見を得た。

そしてさらに、拡散前の基板のPL強度は、基板内のキャリア濃度に強く依存していることを発見した。

そこで、拡散前の基板のPL強度が高くなるのに最適なキャリア濃度を決定すべく、拡散前の基板のPL強度とキャリア濃度の関係について検討を重ねた。

具体的には、II-VI族化合物半導体単結晶基板に所定量のドーパントをドーピングして、キャリア濃度が $7 \times 10^{16} \sim 7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である基板を作製した。そして、それぞれの基板についてPL強度を測定し、基板のキャリア濃度との関係を調べた。その結果を図4に示す。図4より、PL強度はキャリア濃度に比例して増加するわけではなく、キャリア濃度がある値以上になると減少しているのが判る。また、前記知見より、キャリア濃度が $1 \times 10^{17} \sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の範囲である基板を用いれば、発光強度の高い光電変換機能素子を得られることが推論される。

そこで本発明者は、前記推論を確認すべく以下の実験を行った。

まず、キャリア濃度が $7 \times 10^{16} \sim 7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である基板を用いて、該基板表面に拡散源を蒸着して、熱拡散により p n 接合を形成した。その後、前記基板裏面にオーミック電極を形成して光電変換機能素子を作製し、その発光特性を調べた。

その結果、キャリア濃度が $1 \times 10^{17} \sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である基板を用いて作製した光電変換機能素子は、強度の高い緑色光を発光することを確認できた。また、キャリア濃度が $3 \times 10^{17} \sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である基板を用いて作製した光電変換機能素子は、強度が高くかつ安定した緑色光を発光した。さらに、キャリア濃度が $5 \times 10^{17} \sim 9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ である基板を用いて作製した光電変換機能素子は、より強度が高くかつ安定した緑色光を発光した。

一方、キャリア濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ より小さい基板およびキャリア濃度が $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ より大きい基板を用いて作製した光電変換機能素子は、キャリア濃度が $1 \times 10^{17} \sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である基板を用いて作製した光電変換機能素子よりも発光強度が低いことが確認できた。

本願に係る第 5 の発明は、上記知見に基づいてなされたもので、周期表第 12 (2 B) 族元素および第 16 (6 B) 族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、第 1 の導電型の前記基板を第 2 の導電型にする元素を含む拡散源を前記基板表面に配置し、熱拡散により前記基板の表面付近に p n 接合を形成し、該基板の両面に電極を設けてなる光電変換機能素子であって、前記基板のキャリア濃度を $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ としたものである。

ここで、前記基板は、ZnTe、ZnSe または ZnO とするとよい。さらに、前記拡散源は Al、Ga、In またはそれらの合金とするとよい。また、前記基板は、所定量の周期律表第 15 (5 B) 族元素、例えばリンをドープして所望のキャリア濃度にすることができる。

さらに、本発明者は、光電変換素子の発光特性を調べたところ、発光した光の大部分は基板の表面付近で吸収されてしまい、外部に放出される光がかなり弱くなっていることを発見した。

その原因は、基板を構成する ZnTe、ZnSe、ZnO 等が直接遷移型であ

ることが一因であると推測される。つまり、例えばZnTeにおいては、バンド端発光の550nmの光に対する吸収係数 a は、 $\sim 1 \times 10^4 / \text{cm}$ であり、光は1 μm の厚さ毎に $1/e$ ($e = 2.73$)に減衰するように、発光した光は通過する基板の厚みが大きくなるにつれて指数関数的に減衰してしまうのである。

- 5 したがって、バンド端発光を利用した光電変換機能素子においては、光が減衰してしまう前に、基板表面から取り出す必要がある。

以上の点についてさらに検討を加えた結果、光電変換機能素子の発光強度を高めるためには、拡散深さを、所望の強度の光を取り出すことのできる範囲内に収まるようにする必要があるとの結論を得た。

- 10 そこで、p型ZnTeを基板に用い、Alを拡散源とした場合の最適な拡散深さを決定すべく実験を行った。

- まず、p型ZnTeの基板上に拡散源としてのAlを蒸着し、熱拡散によりpn接合を形成し、基板の表裏に電極を形成して発光ダイオードを作製した。そして、その発光ダイオードをEBIC(Electron beam induced current)法で評価した結果、図5のグラフに示すように、基板のキャリア濃度と比べてドーパントのキャリア濃度は同程度か、若干低くなることが判った。また、少数キャリアの拡散長は短く0.2~0.3 μm 程度であることも判った。

- 前記の結果から、基板の最適なキャリア濃度範囲で、接合部分からn型層に形成される空乏層の厚さは0.1~0.7 μm であると推測される。そして、空乏層端から少数キャリアの再結合による発光を基板表面から取り出すためには少なくとも発光領域から表面まで $1/a$ (a は吸収係数)以内にする必要があると考えられる。

- すなわち、ZnTeの場合、 $1/a$ は1 μm であり、空乏層幅と拡散長を考慮すると、接合界面は0.3~2.0 μm の範囲に形成するのが最適であるとの知見を得た。実験の結果、拡散距離(拡散深さ)が表面から2.0 μm を越えると緑色発光が殆ど観察されず、0.3 μm 未満ではリーク電流が増大し、部分的に緑色を観察できる程度であった。このことから、前記拡散距離0.3~2.0 μm の有効性を確認することができた。なお、接合界面の位置は、SEM(secondary electron microscope)で基板の劈開面を観察し、SEM像の濃淡に

よって確認することができる。

本願に係る第6の発明は、上記知見に基づいてなされたもので、周期表第12
(2B)族元素および第16(6B)族元素からなる化合物半導体結晶基板を用
い、第1の導電型の前記基板を第2の導電型にする元素を含む拡散源を前記基板
5 表面に配置し、熱拡散により前記基板の表面付近にpn接合を形成し、該基板の
両面に電極を設けてなる光電変換機能素子であって、前記拡散の深さを前記基板
の表面から0.3 μ m以上2.0 μ m以下としたものである。

このように、拡散の深さを限定したことにより光の吸収による減衰を低減して
発光強度を高めることができる。

10 ここで、前記基板は、ZnTe、ZnSeまたはZnOとするとよい。また、
前記拡散源はAl、Ga、Inまたはそれらの合金とするとよい。

上記手段によれば、発光中心波長が550nmから570nmである光電変換
機能素子が得られる。

次に、本発明者等は、所定の大きさのチップに切断し、樹脂等によりパッケー
15 ジングした発光ダイオードについて、順方向電流を流して電流-電圧特性(I-V
特性)を評価した。その結果、低電圧領域で流れる電流または逆バイアス時に
流れる電流(漏れ電流)が多く、発光効率が余り良くないことが判った。

そこで、その原因を究明すべく考察した結果、前記の熱拡散は、拡散源を基板
表面の全面に蒸着して行うため、基板をチップに切断した際に、pn接合界面が
20 切断面に露出することとなるが、このpn接合界面の加工変質が漏れ電流の増加
に影響していると推論した。

すなわち、基板をチップに切断するためにダイシングソーが用いられるが、こ
のダイシングソーによる切断処理時に、切断面に露出したpn接合界面が変質す
るため、漏れ電流が増加してしまうと考えた。このようなpn接合界面の加工変
25 質層を除去するためには、一般的にその切断面をエッチングする方策が採られる
ことが多い。しかし、ZnTe基板の場合、Teを有効に除去するエッチング液
が存在せず、エッチング後の断面にTeが残ってしまうので、漏れ電流を十分に
低減することができなかった。

したがって、エッチング以外の方法で漏れ電流の低減を図る必要がある。本発

明者等は、漏れ電流が発生する原因をより詳細に研究した結果、問題の漏れ電流は、切断面のp n接合界面を介して流れることを突き止めた。

この研究結果から、基板の切断面にp n界面が存在しなければ切断後においても漏れ電流を抑制することができるであろうと推論した。この推論に基づいて、

- 5 切断する部分以外にのみ拡散源を蒸着して拡散を行って発光ダイオードを試作した。そして、拡散源を蒸着しなかった部分をダイシングソーで切断して発光ダイオードのチップに切り分け、そのチップのI-V特性を評価した。

- 10 その結果、前記発光ダイオードの漏れ電流は、切断前と切断後で変化がなく、切断面にp n接合界面が露出していた場合のような漏れ電流の増加がなく、発光効率を向上させ得ることを確認することができた。

- 本願に係る第6の発明は、上記知見に基づいてなされたもので、周期表第12 (2B) 族元素および第16 (6B) 族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、第1の導電型の前記基板を第2の導電型にする元素を含む拡散源を前記基板表面に配置し、熱拡散により前記基板の表面付近にp n接合を形成し、該基板の
15 両面に電極を設けてなる光電変換機能素子であって、前記p n接合は、拡散後の基板の表面に対して垂直方向の断面において接合界面が露出しないように形成したものである。

- これにより、切断面にp n接合界面が露出することがなくなり、切断面のp n接合界面を介して流れていた漏れ電流を大幅に低減して発光効率を向上させること
20 とができる。

なお、前記拡散源は、前記基板において、基板の周縁部から所定距離内側のみに部分的に蒸着され、該拡散源が前記電極の一方を構成するようにできる。

- ここで、前記基板は、ZnTe、ZnSe、ZnOの何れかであるようにするとよい。さらに、前記拡散源は、Al、GaまたはInあるいはそれらの合金で
25 あるようにするとよい。

また、前記光電変換機能素子は、前記基板上に、少なくとも光電変換機能素子のチップに切断する切断手段が通過する部分を覆い、前記拡散源が配置される部分が開口されたマスクを設置し、該マスクを介して、前記拡散源を部分的に蒸着し、前記拡散源を熱拡散させてp n接合を形成し、前記基板の表裏に電極を形成

した後に、前記マスクによって覆われて前記拡散源が蒸着されなかった部分を介して、所定の切断手段によりチップに切り分けるようにして光電変換機能素子を製造できる。なお、前記切断手段はダイシングソーであり、前記基板の切断手段が通過する部分は、前記ダイシングソーの刃の幅の2倍以上の幅で形成されるようにするとよい。

図面の簡単な説明

図1は、本発明に係る光電変換機能素子としての発光ダイオードの作製過程の概略を示す参考図であり、(a)は拡散源を拡散させる前の概略図で、(b)は拡散させた後の概略図である。

図2は、本発明に係る発光ダイオードの概略構成と発光状況を示す概略図である。

図3は、本発明にかかる光電変換機能素子の製造方法における熱処理温度と拡散時間との関係を示すグラフである。

図4は、基板のPL強度とキャリア濃度の関係を示すグラフである。

図5は、拡散源を拡散させた後の基板の断面をEBIC法で測定した結果を示すグラフである。

発明を実施するため最良の形態

(第1の実施形態)

図1、図2を参照して、100℃の10mol% NaOH溶液に4分間浸漬することで得られる表面のエッチピットの密度が、2,000個/cm²、8,000個/cm²、60,000個/cm²であるp型ZnTe基板を用いて、該基板表面にAl拡散源を蒸着させ、該拡散源を基板内部に熱拡散させてpn接合を形成し、電極を設けて作製した光電変換機能素子について説明する。

図1は、本発明に係る光電変換機能素子としての発光ダイオードの作製過程の概略を示す参考図である。なお、図2は、本発明に係る発光ダイオードの概略構成と発光状況を示す概略図である。

基板1としては、P(リン)をドーピングしてキャリア濃度を $3 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ と

したp型ZnTe単結晶基板を用いた。ポリッシングされた基板1を、アセトンで脱脂した後に、超純水で洗浄した。その後、基板1を2%のBr-メタノール溶液で5分間エッチングし、超純水による洗浄を行った後に、真空蒸着装置に設置した。

- 5 真空蒸着装置を 2×10^{-6} Torr以下の真空度まで真空排気し、拡散源2であるAlを基板表面に4,000 Åの厚さで蒸着させた。

その後、基板1を真空蒸着装置から取り出し、石英製の反応管を備え真空排気可能な拡散炉の均熱帯域に配置した。

- 10 そして、拡散炉内部を真空に排気した後、窒素ガスで置換した。この操作を数回繰り返した後、窒素ガスを流した状態で550°C、30分の熱処理を行った。

この熱処理により、拡散源2としてのAlが基板表面から2 μmの深さで内部へ拡散されてAl拡散層3が形成され、pn接合が形成される。なお、図中、符号4は基板表面から2 μmの深さの位置に形成されるpn接合界面を示している。

- 15 冷却後、当該基板1を取り出し、表面の一部に保護膜を形成し、表面に残ったAlの一部分を残してエッチングした。なお、残ったAlは表面電極となる。その後、その表面をレジストで保護した後、裏面に電極として金をメッキして、光電変換機能素子としての発光ダイオードを作製した。

エッチピット密度の異なる基板を用いて作製したこれらの発光ダイオードに所定の電流を流し、発光特性を比較した。

- 20 表面のエッチピット密度が、2,000個/cm²、8,000個/cm²の基板を用いて作製した発光ダイオードでは、pn接合界面4を挟んで、Al拡散層3側の発光領域a1において緑色から橙色にかけての波長範囲(550~630 nm)で発光L1が観察された。

- 25 また、pn接合界面4を挟んで、基板1側の発光領域a2において黄色から橙色にかけての波長範囲(580~630 nm)で発光L2が観察された。

一方、表面のエッチピット密度が、60,000個/cm²の基板を用いて作製した発光ダイオードからは何れの発光領域においても発光を確認できなかった。

(第2の実施形態)

図1、図2を参照して、表面の析出物の密度が数個/cm²、4,000個/cm²

m^2 、50,000個/ cm^2 、200,000個/ cm^2 であるp型ZnTe基板を用いて、該基板表面にAl拡散源を蒸着させ、該拡散源を基板内部に熱拡散させてpn接合を形成し、電極を設けて作製した光電変換機能素子について説明する。

- 各試料について、前記第1の実施形態と同様に、基板の洗浄、拡散源の蒸着、
- 5 熱処理（熱拡散）、電極形成を行い、光電変換機能素子としての発光ダイオードを作製した。

これらの発光ダイオードに電流を流し、発光特性を比較したところ、すべての発光ダイオードで緑色から黄色にかけての発光が確認された。

- pn接合界面4を挟んで、Al拡散層3側の発光領域a1について、それぞれ
- 10 の発光ダイオードの電流電圧特性を比較した結果、表面の析出物の密度が、数個/ cm^2 、4,000個/ cm^2 、50,000個/ cm^2 の基板を用いて作製した発光ダイオードは、電圧が1Vから1.2Vの範囲で電流が急激に立ち上がり、それ以下の電圧ではほとんど電流が流れなかった。そして、発光は電圧が2Vから2.4Vの範囲で始まり、発光効率も約1%と高かった。

- 15 なお、pn接合界面4を挟んで、Al拡散層3側の発光領域a1から発生される発光L1は、緑色から橙色にかけての波長範囲（550～630nm）であった。また、pn接合界面4を挟んで、基板1側の発光領域a2において黄色から橙色にかけての波長範囲（580～630nm）で発光L2が観察された。

- 一方、表面の析出物の密度が200,000/ cm^2 の基板を用いて作製した発
- 20 光ダイオードは電圧が0.6V付近で電流が立ち上がりはじめた。4V電圧を印加したときに発光を開始したが、その発光効率は0.01%と極めて低かった。

（第3の実施形態）

- 図1、図2を参照して、表面の析出物の密度が数個/ cm^2 、4,000/ cm^2 、50,000個/ cm^2 、200,000個/ cm^2 のp型ZnTe基板を用いて、
- 25 該基板表面にIn拡散源を蒸着させ、該拡散源を基板内部に熱拡散させてpn接合を形成し、電極を設けて作製した光電変換機能素子について説明する。

各試料について、前記第1の実施形態と同様に、基板の洗浄、拡散源の蒸着、熱処理（熱拡散）、電極形成を行い、光電変換機能素子としての発光ダイオードを作製した。

これらの発光ダイオードに電流を流し、発光特性を比較したところ、すべての発光ダイオードで緑色から赤色にかけての発光が確認された。

p n接合界面 4 を挟んで、I n拡散層 3 側の発光領域 a 1 について、それぞれの発光ダイオードの電流電圧特性を比較した結果、表面の析出物の密度が、数個
5 / cm^2 、4, 0 0 0 個 / cm^2 、5 0, 0 0 0 個 / cm^2 の基板を用いて作製した発光ダイオードは、電圧が 2. 1 V から 2. 5 V の範囲で電流が急激に立ち上がり、それ以下の電圧ではほとんど電流が流れなかった。

そして、発光は電圧が 2. 5 V から 3. 0 V の範囲で始まり、発光効率も約 1 % と高かった。

10 なお、p n接合界面 4 を挟んで、I n拡散層 3 側の発光領域 a 1 から発生される発光 L 1 は、緑色から赤色にかけての波長範囲 (5 5 0 ~ 7 0 0 nm) であった。また、p n接合界面 4 を挟んで、基板 1 側の発光領域 a 2 において橙色から赤色にかけての波長範囲 (6 1 0 ~ 7 0 0 nm) で発光 L 2 が観察された。

一方、表面の析出物の密度が 2 0 0, 0 0 0 個 / cm^2 の基板を用いて作製した
15 発光ダイオードは電圧が 0. 5 V 付近で電流が立ち上がりはじめた。5 V 電圧を印加したときに発光を開始したが、その発光効率は 0. 0 1 % と極めて低かった。
(第 4 の実施形態)

図 1、図 2 を参照して、表面の析出物の密度が 4, 0 0 0 / cm^2 、5 0, 0 0 0 個 / cm^2 、2 0 0, 0 0 0 個 / cm^2 の p 型 Z n T e 基板を用いて、該基板表面
20 に A l と I n からなる拡散源を蒸着させ、該拡散源を基板内部に熱拡散させて p n 接合を形成し、電極を設けて作製した光電変換機能素子について説明する。

各試料について、前記第 1 の実施形態と同様に、基板の洗浄、拡散源の蒸着、熱処理 (熱拡散)、電極形成を行い、光電変換機能素子としての発光ダイオードを作製した。ここで、拡散源として、A l と I n の合金組成を変えた数種類の拡
25 散源を用いた。

これらの発光ダイオードに電流を流し、発光特性を比較したところ、p n接合界面 4 を挟んで、拡散層 3 側の発光領域 a 1 から発生される発光 L 1 は、緑色～赤色にかけての波長範囲 (5 0 0 ~ 7 0 0 nm) 範囲であった。また、p n接合界面 4 を挟んで、基板 1 側の発光領域 a 2 から発生される発光 L 2 は、黄色～赤

色にかけての波長範囲（580～700nm）であった。

なお、基板1側の発光領域a2からの発光波長は、黄色と赤色の強度比がAl-Inの組成によって変化することが観察された。

すなわち、Al組成が高いと黄色の発光強度が強くなり、In組成が高いと赤色の強度比が大きくなった。それに伴い、色彩輝度計で測定した波長は、黄色～赤色まで変化することが分かった。

以上のように前記第1～第4の実施形態に係る光電変換機能素子としての発光ダイオードによれば、pn接合界面に存在する転位密度、またはエッチピット密度、および析出物の密度が低いため再結合によるリーク電流が少なく、効率の良い発光を行うことができる。

なお、p型ZnTe基板としては前記実施形態のようにPをドーブする場合に限られるものではなく、As、Sb等の15（5B）族元素や11（1B）族のCu、Ag、Au等の元素を添加する場合であってもよい。

また、p型ZnTe基板に代えてn型ZnTe基板を用いてもよい。この場合には、13（3B）族のAl、Ga、In等の元素や、17（7B）族のCl、Br、I等の元素を添加すればよい。また、基板材料としてはZnTeに限らずZnSeやZnOを用いることができる。

また、上記実施例のように基板表面に拡散源を蒸着させる必要はなく、例えば、基板から離れた位置に基板の導電型を変える元素もしくはその元素を含む拡散源を配置して当該元素もしくは拡散源を加熱したり、拡散させる元素を含むガスを基板表面に供給したりして、基板表面より熱拡散させるようにしてもよい。

（第5の実施形態）

図1、図2を参照して、p型ZnTe基板を用いて、該基板表面に拡散源を蒸着させ、該拡散源を基板内部に熱拡散させてpn接合を形成し、電極を設けて光電変換機能素子を作製する方法について説明する。

基板1としては、例えばPをドーブしてキャリア濃度を $3 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ としたp型ZnTe単結晶基板を用いる。ポリッシングされた基板1を、アセトンで脱脂した後に、超純水で洗浄する。その後、基板1は2%のBr-メタノール溶液で5分間エッチングし、超純水による洗浄を行った後に、真空蒸着装置に設置

する。

真空蒸着装置を 2×10^{-6} Torr 以下の真空度まで真空排気し、拡散源 2 として例えば Al と Si を基板表面に 1, 000 ~ 10, 000 Å の厚さ、好ましくは 1, 500 ~ 5, 000 Å の厚さで蒸着させる。

- 5 この拡散源 2 は、拡散工程中に基板 1 の導電型 (p 型) とは異なる導電型 (n 型) を示す準位を補償する欠陥 (空孔、または、当該空孔を含む欠陥) が形成されることを阻止する効果と、基板表面の不純物 (例えば、O、Li、Ag、Cu、Au の少なくとも一つ) をゲッタリングする効果を持っている。

- 10 なお、ここでは拡散源 2 は Al と Si から構成される物質としたがこれに限定されるものでなく、Al に代えて Ga、In、または、それらを含む合金としたり、Cl、Br、I、または、それらを含む合金としてもよい。また、前記 Si に代えて B (ホウ素)、C (炭素) を用いることもできる。

- 15 また、拡散温度において、拡散源 2 を構成する元素と基板 1 中の不純物からなる化合物のギブスの自由エネルギー ($G = F + pV$: 熱力学特性関数) が、前記基板 1 の構成元素と基板 1 中の不純物からなる化合物のギブスの自由エネルギーより小さくなるように、前記拡散源 2 は構成されるようにするとよい。

- 20 また、基板 1 中の不純物をゲッタリングする前記拡散源 2 に含まれる元素 (例えば Si) は、第 1 の導電型の前記基板 1 を第 2 の導電型にする元素 (例えば Al) よりも基板中の拡散速度が遅い元素であることが必須の条件である。すなわち、この条件が満たされないと、最終的に pn 接合を形成できないことが発明者等の実験により確かめられている。

また、拡散源 2 を蒸着させる方法としては、スパッタリング法、抵抗加熱法、電子ビーム法などを適用することができる。

- 25 次に、基板 1 を真空蒸着装置から取り出し、例えば石英製の反応管を備え、真空排気可能な拡散炉の均熱帯域に配置する。

そして、拡散炉内部を真空に排気した後、窒素ガスで置換する。この操作を数回繰り返した後、窒素ガスを流した状態で所定条件の熱処理が施される。

かかる熱処理の条件は、発明者等の実験の結果、最終的に形成された発光素子が発光する範囲で決定される。すなわち、図 3 に示す熱処理温度と拡散時間との

関係を示すグラフにあるように、熱処理温度 300～700℃の範囲で、拡散時間は、拡散時間 Y と熱処理温度 T との関係を示す関係式 $Y = 2 \times 10^5 \exp(-0.018T)$ で特定される時間よりも長くなるようにすると良好な結果を得ることができる。

- 5 この熱処理により、拡散源 2 としての Al、Si の層が相互に熱拡散して Al 拡散層と Si 拡散層が順次形成され拡散層 3 を構成し、基板 1 と拡散層 3 の間に pn 接合界面 4 が形成される。

ここで、発明者等の実験により、熱処理終了後において、前記拡散源 2 が所定の厚さ残留していることが、発光素子を形成する上で必須の条件であることが確認されている。

上記実施形態においては、拡散源 2 の厚さが 100 Å 以上、好ましくは 300 Å 以上あることが必須条件となる。従って、拡散する際の熱処理温度と拡散時間は、前出の図 3 に示す熱処理温度と拡散時間との関係を満たし、かつ、拡散後に前記拡散源 2 が所定の厚さで残留するように設定される。

- 15 次いで、前記のようにして熱処理を施された基板 1 を、冷却後、取り出し、表面の Si 拡散層をエッチング等によって除去する。

その後、表面をレジストで保護した後、裏面に電極として金をメッキして、光電変換機能素子としての発光ダイオードが作製される。

(第 6 の実施形態)

- 20 第 5 の実施形態で説明した光電変換機能素子の製造方法に従って、ZnTe 基板を用いて、該基板表面に Al 拡散源を蒸着させ、該拡散源を異なる条件で加熱処理して基板内部に拡散させて pn 接合を形成し、電極を設けて作製した光電変換機能素子について説明する。

基板 1 としては、キャリア濃度 $5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ の p 型 ZnTe 単結晶基板を用いた。ポリッシングされた基板 1 を、アセトンで脱脂した後に、超純水で洗浄した。その後、基板 1 を 2% の Br-メタノール溶液で 5 分間エッチングし、超純水による洗浄を行った後に、真空蒸着装置に設置した。真空蒸着装置を、 $2 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 以下の真空度まで真空排気し、拡散源 5 として Al を 4,000 Å の厚さで蒸着した。

次いで、基板 1 を真空蒸着装置から取り出し、拡散炉 (Rapid Thermal anneal 炉) の均熱帯域に配置した。拡散炉内部を真空に排気した後、窒素ガスで置換した。この操作を数回繰り返した後、窒素ガスを流した状態で表 2 に示す条件で熱処理を施した。

- 5 冷却後、前記基板 1 を取り出し、Al を蒸着した面と側面をレジストで被覆し、Al を蒸着した面と反対側の面に、無電解メッキ法で電極としての金をメッキした。次いで、ZnTe 基板と金とのオーミックをとるために 200℃、5 分で熱処理を施して、光電変換機能素子としての発光ダイオードを作製した。

- 10 このようにして作製した発光ダイオードのエレクトロルミネッセンス発光を、定電位装置を用いて観察したところ、表 2 に示す結果となった。

【表 2】

熱処理条件とエレクトロルミネッセンス発光の関係

加熱温度 (°C)	時間 (分)	発光	時間 (分)	発光	時間 (分)	発光
600	2	×	4	○	10	○
650	1	×	1.5	○	5	○
700	0.167(10秒)	×	0.5	○	1	○

○：発光する ×：発光しない

- すなわち、加熱温度が 600℃ の場合、2 分間の熱処理では発光せず、4 分間
15 と 10 分間の熱処理の場合には発光した。

また、加熱温度が 650℃ の場合、1 分間の熱処理では発光せず、1.5 分間
と 5 分間の熱処理の場合には発光した。

また、加熱温度が 700℃ の場合、0.167 分間 (約 10 秒) の熱処理では
発光せず、0.5 分間と 1 分間の熱処理の場合には発光した。

- 20 なお、発光した色は、緑色と黄色であり、面内で不均一に発光していた。

また、I-V 特性を測定したところ、整流特性を示すことが分かった。

さらに、EBIC 法により n 型 Al 拡散層の厚さを測定したところ 1~2 μm
であった。

(第 7 の実施形態)

- 25 第 6 の実施形態において、Al 拡散源を 2,000 Å の厚さで蒸着させ、表 3
に示す条件で熱拡散させて作製した光電変換機能素子について説明する。なお、

基板の洗浄および電極の形成等の手順は第 6 の実施形態と同様に行った。

このようにして作製した発光ダイオードのエレクトロルミネッセンス発光を、定電位装置を用いて観察したところ、表 3 に示す結果となった。

【表 3】

5 熱処理条件とエレクトロルミネッセンス発光の関係

加熱温度 (°C)	時間 (分)	発光	時間 (分)	発光	時間 (分)	発光
300	480	×	960	○	1440	○
400	60	○	150	○	480	○
500	15	×	30	○	60	○

○：発光する ×：発光しない

すなわち、加熱温度が 300°C の場合、480 分間の熱処理では発光せず、960 分間と 1440 分間の熱処理の場合には発光した。

また、加熱温度が 400°C の場合、60 分間、150 分間および 480 分間の
10 何れの熱処理の場合にも発光した。

また、加熱温度が 500°C の場合、15 分間の熱処理では発光せず、30 分間と 60 分間の熱処理の場合には発光した。

なお、発光を示した場合には、順方向に電圧を徐々に上げていくと 3.5 V 程度から発光し、その色は緑色と黄色であった。

15 また、400°C で 480 分間、熱処理したものは、400°C で 60 分間の熱処理を施したものより、均一に発光していた。

また、I-V 特性を測定したところ、整流特性を示した。

(第 8 の実施形態)

第 6 の実施形態において、拡散源として In を 2,500 Å の厚さで蒸着させ、
20 表 4 に示す条件で熱拡散させて作製した光電変換機能素子について説明する。なお、基板の洗浄および電極の形成等の手順は第 6 の実施形態と同様に行った。

このようにして作製した発光素子のエレクトロルミネッセンス発光を、定電位装置を用いて観察したところ、表 4 に示す結果となった。

【表 4】

熱処理条件とエレクトロルミネッセンス発光の関係

加熱温度 (°C)	時間 (分)	発光	時間 (分)	発光	時間 (分)	発光
300	480	×	960	○	1440	○
400	60	×	150	○	480	○
500	15	×	30	○	60	○

○：発光する ×：発光しない

すなわち、300℃の温度条件の場合、480分間の熱処理では発光せず、960分間と1440分間の熱処理の場合には発光した。

また、400℃の温度条件の場合、60分間の熱処理では発光せず、150分間と480分間の熱処理の場合には発光した。

また、500℃の温度条件の場合、15分間の熱処理では発光せず、30分間と60分間の熱処理の場合には発光した。

10 なお、発光した色は黄色であった。

また、I-V特性を測定したところ、整流特性を示した。

(第9の実施形態)

第6の実施形態において、拡散源としてInを2,000Åの厚さで蒸着させ、表5に示す条件で熱拡散させて作製した光電変換機能素子について説明する。なお、基板の洗浄および電極の形成等の手順は第6の実施形態と同様に行った。

このようにして作製した発光素子のエレクトロルミネッセンス発光を、定電位装置を用いて観察したところ、表5に示す結果となった。

【表 5】

熱処理条件とエレクトロルミネッセンス発光の関係

加熱温度 (°C)	時間 (分)	発光	時間 (分)	発光	時間 (分)	発光
550	5	×	10	○	60	○
650	1	×	1.5	○	5	○
700	0.167	×	0.5	○	1	○

20 ○：発光する ×：発光しない

すなわち、加熱温度が550℃の場合、5分間の熱処理では発光せず、10分間と60分間の熱処理の場合には発光した。

また、加熱温度が650℃の場合、1分間の熱処理では発光せず、1.5分間と5分間の熱処理の場合には発光した。

また、加熱温度が700℃の場合、0.167分間（約10秒）の熱処理では発光せず、0.5分間と1分間の熱処理の場合には発光した。

5 なお、発光した色は緑色と赤色であった。

また、I-V特性を測定したところ、整流特性を示した。

前記第5～第9の実施形態によれば、基板表面に配置した拡散源は、拡散プロセス中に基板の導電型とは異なる導電型を示す準位を補償する欠陥が形成されるのを阻止し、さらに、基板表面の不純物をゲッタリングするため、自己補償効果を抑制するとともに、結晶表面の純度を上げることができ、従来は困難であった
10 II-VI族化合物半導体の導電型を制御して、安定して発光素子を製造することができる。

（第10の実施形態）

ZnTe半導体単結晶を、(111)Zn面、(111)Te面、(001)
15 面、(011)面で切断した基板を用いて、該基板表面にAl拡散源を蒸着させ、該拡散源を基板内部に熱拡散させてpn接合を形成し、電極を設けて作製した光電変換機能素子について説明する。なお、互いに(111)面に属する(111)Zn面と(111)Te面は、試料表面を塩酸処理した際に現れる表面ピットの状況から判別した。

20 まず、ZnTe半導体単結晶を転位密度が $5,000/\text{cm}^2$ 以下になるように融液成長させて、該結晶を(111)Zn面、(111)Te面、(001)面、(011)面で切断して基板とした。

次に、各試料の表面を研磨（ラッピング）した後、臭化水素酸系エッチャント（例えば、臭化水素酸：100ml/l+臭素：5ml/l）で表面を数ミクロン除去
25 した。なお、エッチャントは臭素系の3%臭素-メタノール等であってもよい。

その後、各試料を真空蒸着装置に収容して、 2×10^{-6} Torr以下の真空度まで真空排気し、拡散源としてのAlを各試料の表面にEB（エレクトロンビーム法）加熱により厚さ1,000～10,000Åの厚さ、好ましくは1,500～5,000Åの厚さで蒸着した。

なお、ここでは拡散源はAlに限定されるものでなく、Alに代えてGa、In、または、それらの合金としたり、Cl、Br、I、または、それらの合金としてもよい。

5 次いで、表面にAlを蒸着した各試料を拡散炉に収容して、窒素雰囲気中で420℃、16時間の条件で熱拡散を行った。そして、前記熱拡散処理後に、試料の裏面に無電解メッキ液により電極としての金メッキを施した。さらに、メッキ後に合金化熱処理を行って、光電変換機能素子としての発光ダイオードを作製した。

10 上述のようにして4種類の試料（基板）を用いて作製した各発光ダイオードについて、表面側に残ったAlと裏面側に形成した金メッキとを電極として通電することにより発光特性等を評価した。

その結果、基板面が(111)Te面である基板を用いて作製した発光ダイオードはリーク電流が大きく、非常に小さなスポット状にのみ緑色発光を観察できるのみであり、発光特性は劣っていた。

15 一方、その他の基板面が(111)Zn面、(001)面、(011)面である基板を用いて作製した発光ダイオードは、表面全面で緑色の発光を確認することができ、発光特性が良好であることを確かめることができた。

(第11の実施形態)

20 ZnTe半導体単結晶を、(111)Zn面、(111)Te面、(001)面、(011)面からそれぞれ10度のオフアングルで切断した基板を用いて、該基板表面にAl拡散源を蒸着させ、該拡散源を基板内部に熱拡散させてpn接合を形成し、電極を設けて作製した光電変換機能素子について説明する。なお、互いに(111)面に属する(111)Zn面と(111)Te面は、第10の実施形態と同様に試料表面を塩酸処理した際に現れる表面ピットの状況から判別
25 した。

まず、ZnTe半導体単結晶を転位密度が $5,000/\text{cm}^2$ 以下になるように融液成長させて、該結晶を(111)Zn面、(111)Te面、(001)面、(011)面からそれぞれ10度のオフアングルで切断して基板とした。

そして、各試料について前記第10の実施形態と同様の手順で光電変換機能素

子としての発光ダイオードを作製した。

このようにして4種類の試料(基板)を用いて作製した各発光ダイオードについて、表面側に残ったAlと裏面側に形成した金メッキとを電極として通電することにより発光特性等を評価した。

- 5 その結果、基板面が(111)Te面から10度傾いている基板を用いて作製した発光ダイオードでは発光しない部位が存在し、発光した部位においても弱い緑色光であり、発光特性は劣っていた。

- 10 一方、その他の基板面が(111)Zn面、(001)面、(011)面から10度傾いている基板を用いて作製した発光ダイオードは、表面全面で緑色の発光を確認することができ、発光特性が良好であることを確かめることができた。
なお、傾ける角度は10度に限らず、10度以内であればよい。

このように、前記第10、第11の実施形態に係る光電変換機能素子の製造方法によれば、基板面方位を限定することにより、発光特性が良好な発光ダイオードを安定して製造することができる。

- 15 (第12の実施形態)

ZnTe基板を用いて、該基板表面に異なる厚さでAl拡散源を蒸着させ、該拡散源を基板内部に熱拡散させてpn接合を形成し、電極を設けて作製した光電変換機能素子について説明する。

- 20 まず、ZnTe半導体単結晶を転位密度が $5,000/\text{cm}^2$ 以下になるように融液成長させて、本実施形態に係る光電変換機能素子の基板とした。

次に、前記ZnTe基板の表面を臭素系のエッチャントで数ミクロン除去した後、該基板を真空蒸着装置内に配置した。そして、EB(電子ビーム法)加熱によりAl拡散源1をそれぞれ5nm、10nm、20nm、50nm、100nm、200nm、500nmの膜厚で蒸着した。

- 25 次に、表面にAl拡散源を蒸着した基板を拡散炉に配置し、窒素雰囲気中で420℃、16時間で拡散処理を行い、pn接合を形成した。ここで、何れの試料についても拡散処理後に拡散源は残留していた。

拡散処理後、基板のAl拡散源が形成されている面とは反対側の面に、無電解メッキ液により電極としての金をメッキした。メッキ後、合金加熱処理を行い、

本実施形態に係る発光ダイオードを作製した。

作製したそれぞれの発光ダイオードに対して、Al拡散源を介して得られた発光を観察した結果を表6に示す。

【表6】

Al膜厚(nm)	緑色発光	黄色発光
5	◎	△
10	◎	△
20	◎	△
50	○	○
100	△	○
200	△	○
500	△	○

5

Al拡散源を5、10、20、50nmの膜厚で蒸着して作製した発光ダイオードでは緑色の発光が観察された。特に、Al拡散源を5、10、20nmの膜厚で蒸着して作製した発光ダイオードでは、発光強度が強かつ安定した緑色光を視認することができた。

10 一方、Al拡散源を100、200、500nmの膜厚で蒸着して作製した発光ダイオードでは、黄色光の方が緑色光よりも相対強度が強くなった。また、5、10、20、50nmとして作製した発光ダイオードの場合に比較して、電流値が減少し、全体の発光強度も減少した。

15 以上本発明者によってなされた発明を実施例に基づき具体的に説明したが、本発明は前記実施例に限定されるものではない。例えばII-VI族化合物半導体結晶基板としては、ZnSeやZnO等を用いても同様の効果が期待できる。また、拡散源としては、例えばGaやIn、またはそれらの合金についても同様な効果が期待できる。

(第13の実施形態)

20 キャリア濃度の異なるZnTe基板を用いて、該基板表面にAl拡散源を蒸着させ、該拡散源を基板内部に熱拡散させてpn接合を形成し、電極を設けて作製した光電変換機能素子について説明する。

まず、ZnTe半導体単結晶を転位密度が $5,000/\text{cm}^2$ 以下になるように融液成長させて、これを本実施形態に係る光電変換機能素子の基板とした。このとき、所定量の Zn_3P_2 （リン化亜鉛）をドーパントとして加えて、ZnTe結晶のキャリア濃度を、 7×10^{16} 、 1×10^{17} 、 3×10^{17} 、 5×10^{17} 、 9×10^{17} 、 2×10^{18} 、 5×10^{18} 、 $7 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ とした。

ここで、ZnTeに加える Zn_3P_2 の量を調整することで所望のキャリア濃度とすることができる。例えば、ZnTe 540mgに対して Zn_3P_2 を10mg加えるとキャリア濃度を $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ とすることができる。なお、前記キャリア濃度の数値は結晶成長後に4端子法により測定したものである。

次に、各基板の表面を研磨（ラッピング）した後、臭化水素酸系エッチャント（例えば、臭化水素酸：100ml/l＋臭素：5ml/l）で表面を数ミクロン除去した。なお、エッチャントは臭素系の3%臭素－メタノール等であってもよい。

その後、各試料を真空蒸着装置に収容して、 $2 \times 10^{-6} \text{Torr}$ 以下の真空度まで真空排気し、拡散源としてのAlを各基板表面にEB（エレクトロンビーム法）加熱により150nmの厚さで蒸着させた。

次いで、表面にAl拡散源を蒸着した各試料を拡散炉に収容して、窒素雰囲気中で420℃、16時間の条件で熱拡散を行った。そして、前記熱拡散処理後に、基板の裏面に無電解メッキ液により電極としての金メッキを施した。さらに、メッキ後に合金化熱処理を行って、本実施形態の発光ダイオードを作製した。

そして、上述のようにして作製した各発光ダイオードについて、表面側に残留したAl拡散源と裏面側に形成した金メッキとを電極として通電することにより発光特性を評価した。

その結果、キャリア濃度が 7×10^{16} 、 $7 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ である基板を用いて作製した発光ダイオードでは、室内光下で緑色発光は観察されなかった。これに対して、キャリア濃度が 1×10^{17} 、 3×10^{17} 、 5×10^{17} 、 7×10^{17} 、 9×10^{17} 、 2×10^{18} 、 $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ である基板を用いて作製した発光ダイオードでは、室内光下で緑色発光が観察できた。特に、 3×10^{17} 、 5×10^{17} 、 7×10^{17} 、 9×10^{17} 、 2×10^{18} である基板を用いて作製した発光ダイオードでは、強度が高く、安定した緑色光を発光した。

このように、前記実施形態によれば、キャリア濃度が $1 \times 10^{17} \sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である基板を用いることにより、良好な発光特性を有する光電変換機能素子を作製することができた。

- 5 以上本発明者によってなされた発明を実施例に基づき具体的に説明したが、本発明は前記実施例に限定されるものではない。基板としては、ZnSeやZnO等のII-VI族化合物結晶基板を用いても同様の効果が期待できる。また、拡散源としては、例えばGaやIn、またはそれらの合金についても同様な効果が期待できる。

(第14の実施形態)

- 10 ZnTe基板を用いて、該基板表面にAl拡散源を蒸着させ、該拡散源を基板内部に異なる深さで熱拡散させてpn接合を形成し、電極を設けて作製した光電変換機能素子について説明する。

まず、ZnTe半導体単結晶を転位密度が $5,000/\text{cm}^2$ 以下になるように融液成長させて、これを本実施形態に係る光電変換機能素子の基板とした。

- 15 次に、ラップ後、臭化水素酸系エッチャント（例えば、臭化水素酸：100ml/l+臭素：5ml/l）等で表面を数ミクロン除去した。

- その後、各基板を真空蒸着装置に収容して、 $2 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 以下の真空度まで真空排気し、拡散源としてのAlを基板表面にEB（エレクトロンビーム法）加熱により厚さ1,000～10,000Åの厚さ、好ましくは1,500
20 ～5,000Åの厚さで蒸着した。

次いで、表面にAlを蒸着した基板を拡散炉に順次収容して、窒素雰囲気中で420℃で、0.5時間、2時間、8時間、16時間、32時間および72時間の6種類の条件で熱拡散を行った。これにより、6種類の拡散深さでpn接合を形成することができる。

- 25 そして、前記熱拡散処理後に、各基板の裏面に無電解メッキ液により電極としての金メッキを施した。さらに、メッキ後に合金化熱処理を行って、光電変換機能素子としての発光ダイオードを作製した。

上述のようにして作製した計6種類の各発光ダイオードについて、表面側に残ったAlと裏面側に形成した金メッキとを電極として通電することにより発光

特性等を評価し、表 7 に示すような結果を得た。

【表 7】

拡散定数 5.02×10^{-13} (420°C)

拡散時間(時間)	拡散時間 (秒)	拡散距離 (μm)	発光特性
0.5	1800	0.30	Δ
2	7200	0.60	\bigcirc
8	28800	1.20	\odot
16	57600	1.70	\bigcirc
32	115200	2.40	\times
72	259200	3.61	\times

- 5 なお、接合界面の位置、すなわち拡散距離は、SEM (secondary electron microscope)により各発光ダイオードの基板の劈開面を観察し、SEM像の濃淡によって特定した。

表 7 より、拡散距離が $0.3 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の範囲 (すなわち、拡散時間が 0.5 時間、2 時間、8 時間、16 時間の場合) では緑色発光を確認でき、発光強度もほぼ良好であった。なお、発光中心波長は、 $550 \sim 570 \text{ nm}$ であった。

一方、拡散距離が $2.0 \mu\text{m}$ を越える範囲 (すなわち、拡散時間が 32 時間、72 時間の場合) では、緑色発光を観察することはできなかった。

このように、拡散距離を $0.3 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の範囲に限定することにより、発光強度の高い発光ダイオードを得ることができる。

- 15 なお、本実施形態では、ZnTe 基板中への Al 拡散を例示したが、基板や拡散源はこれらに限定されるものではない。基板としては、ZnSe や ZnO 等の II-VI 族基板を用いても同様の効果が期待できるし、拡散源としては、例えば Ga や In、またはそれらの合金についても同様な効果が期待できる。

(第 15 の実施形態)

- 20 ZnTe 基板を用いて、該基板表面に Al 拡散源を蒸着させ、該拡散源を基板内部に異なる深さで熱拡散させて pn 接合を形成し、電極を設けて、pn 接合界面が切断面に露出しないようにチップに切断して作製した光電変換機能素子について説明する。

まず、ZnTe半導体単結晶を転位密度が $5,000/\text{cm}^2$ 以下になるように融液成長させて、これを本実施形態に係る光電変換機能素子の基板とした。

この基板をラップし、臭化水素酸系エッチャント（例えば、臭化水素酸：100ml/l+臭素：5ml/l）等で表面を数ミクロン除去した後、超純水で洗浄した。

- 5 そして、該基板表面に $280\mu\text{m}$ 角の穴を複数形成した蒸着マスクを設置した。このマスクの前記四角穴の間隔は例えば $40\mu\text{m}$ とされ、後の工程で基板をチップに切断する際に用いられる切断手段としてのダイシングソーの刃の幅 $20\mu\text{m}$ の約2倍に設定されている。

- 10 次いで、このマスクを設置した基板を真空蒸着装置に収容して、 $2 \times 10^{-6}\text{Torr}$ 以下の真空度まで真空排気し、拡散源としてのAlを基板表面にEB（エレクトロンビーム法）加熱により厚さ15nmで蒸着した。この際に、マスクの開口部（ $280\mu\text{m}$ 角の穴）のある部位にのみAlが蒸着され、そのAlが蒸着した部分の周囲には $40\mu\text{m}$ 幅でAlが蒸着されない部分が形成された。

- 15 次いで、表面にAlを部分的に蒸着した基板を拡散炉に収容して、窒素雰囲気中で 420°C 、16時間で熱拡散を行った。

そして、前記熱拡散処理後に、基板のAlが蒸着された面をレジストで保護し、基板の裏面に無電解メッキ液により金メッキを施した。メッキ後に合金化熱処理を行って電極を形成した。

- 20 その後、切断手段としてのダイシングソー（刃の厚さは約 $20\mu\text{m}$ ）を用いて、基板表面において $40\mu\text{m}$ 幅でAlが蒸着されていない部分を介して基板を複数のチップに切り分け、光電変換機能素子としての発光ダイオードを得た。このとき、各チップの切断面をSEMで観察したところ、pn接合に対応した濃淡は現れず、pn接合界面は切断面には露出していないことを確認できた。

- 25 そして、チップ化された各発光ダイオードについて表面側に残ったAlと裏面に形成した金メッキとを電極として通電することにより電流－電圧特性を評価した。その結果、チップに切り分ける前と後において、漏れ電流量の変化はなく、従来のようにpn接合界面を介して流れた漏れ電流を有効に低減できることを確認した。

また、比較のために、前記基板において、Alを蒸着した $280\mu\text{m}$ 角の略中

間から切断したチップについて同様に電流－電圧特性を評価したところ、漏れ電流量は、チップに切り分ける前に比して、切り分けた後の方が1桁以上増加することが確認された。

5 なお、この場合には、チップの切断面にはp n接合の層を確認することができたので、前記のような漏れ電流の増加は切断面に露出したp n接合界面による影響であると推測される。

10 以上の結果から、本実施形態に係る製造方法によれば、発光ダイオードをチップに切り分けた際に、その切断面にp n接合界面が存在しない状態とすることができ、漏れ電流を有効に低減して、発光効率を向上させた発光ダイオードを安定して製造することができる。

15 なお、本実施形態では、Z n T e基板中へのA l拡散を例示したが、基板や拡散源はこれらに限定されるものではなく、基板としてZ n S eやZ n O等のII－VI族基板を用いても同様の効果が期待できるし、また、拡散源としては、例えばG aやI n、またはそれらの合金についても同様な効果が期待できる。

産業上の利用可能性

20 以上のように、本発明にかかる光電変換機能素子は発光ダイオードとして有用である他、レーザダイオード、その他の光電変換機能素子として適用可能であり、特に、導電型の制御が困難なII－VI族化合物半導体結晶基板を用いて発光特性に優れた光電変換機能素子を安定して製造するのに適している。

請求の範囲

1. 周期表第12(2B)族元素および第16(6B)族元素からなる化合物半導体結晶基板を用いた光電変換機能素子において、転位密度または析出物の密度が
5 低い基板を用いるとともに、第1の導電型の前記基板を第2の導電型にする元素を基板表面より熱拡散させることによりpn接合を形成し、前記基板の表裏に電極を形成してなることを特徴とする光電変換機能素子。
2. 記基板の転位密度が $20,000/\text{cm}^2$ 以下または前記基板を 90°C から 130°C の水酸化ナトリウム水溶液でエッチングして得られるビットの密度が $20,000$ 個 $/\text{cm}^2$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載の光電変換機能素子。
10
3. 前記pn接合の界面における析出物の密度が $50,000$ 個 $/\text{cm}^2$ 以下であることを特徴とする請求項1または請求項2の何れかに記載の光電変換機能素子。
4. 前記pn接合の界面において、倍率100倍から200倍の光学顕微鏡の焦点視野内で観察できる粒径が $0.3\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ である析出物の密度は、
15 $00,000$ 個 $/\text{cm}^2$ 以下であることを特徴とする請求項1から請求項3の何れかに記載の光電変換機能素子。
5. 前記基板が、ZnTe、ZnSe、ZnOの何れかで形成されていることを特徴とする請求項1から請求項4の何れかに記載の光電変換機能素子。
6. 前記pn接合の界面を挟む両側の発光領域から発生される光の波長がそれぞれ異なることを特徴とする請求項1から請求項5の何れかに記載の光電変換機能素子。
20
7. 前記基板がp型ZnTe、前記拡散源がAl、Ga、Inまたはこれらを含む合金である場合に形成されるpn接合の界面を挟んで、前記拡散源側の発光領域から発生される光は波長 550nm から 700nm の緑色光から赤色光であり、
25 前記基板側の発光領域から発生される光は波長 580nm から 700nm の黄色光から赤色光であることを特徴とする請求項6に記載の光電変換機能素子。
8. 周期表第12(2B)族元素および第16(6B)族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、第1の導電型の前記基板を第2の導電型にする元素を含む拡散源を前記基板表面に配置し、当該拡散源に熱処理を施して熱拡散によりpn

接合を形成し、前記基板の表裏に電極を形成する光電変換機能素子の製造方法において、

前記基板表面に配置した拡散源は、拡散プロセス中に前記拡散源に含まれる元素が前記基板中に形成する不純物準位を補償する欠陥が形成されるのを阻止する
5 元素または基板表面の不純物をゲッタリングする元素、を含む物質で構成されることを特徴とする光電変換機能素子の製造方法。

9. 前記拡散源に含まれる元素が前記基板中に形成する不純物準位を補償する欠陥は、空孔または当該空孔を含む欠陥であることを特徴とする請求項 8 に記載の光電変換機能素子の製造方法。

10 10. 前記基板表面に配置した拡散源は、拡散プロセス温度において、拡散源と不純物が結合した化合物のギブスの自由エネルギーが、前記基板の構成元素と不純物が結合した化合物のギブスの自由エネルギーより小さい元素または当該元素を含む物質で構成されることを特徴とする請求項 8 または請求項 9 に記載の光電変換機能素子の製造方法。

15 11. 前記拡散源は、Al、Ga、In またはそれらの合金であることを特徴とする請求項 8 から請求項 10 の何れかに記載の光電変換機能素子の製造方法。

12. 前記拡散源は、Cl、Br、I またはそれらの合金であることを特徴とする請求項 8 から請求項 10 の何れかに記載の光電変換機能素子の製造方法。

13. 基板内の不純物をゲッタリングする前記拡散源に含まれる元素は、第 1 の
20 導電型の前記基板を第 2 の導電型にする元素よりも前記基板中での拡散速度が遅い元素であることを特徴とする請求項 8 から請求項 12 の何れかに記載の光電変換機能素子の製造方法。

14. 前記不純物は、O、Li、Ag、Cu、Au の少なくとも一つであることを特徴とする請求項 8 から請求項 13 の何れかに記載の光電変換機能素子の製造
25 方法。

15. 前記基板内の不純物をゲッタリングする前記拡散源に含まれる元素は、B、Si、C の少なくとも一つであることを特徴とする請求項 13 または請求項 14 に記載の光電変換機能素子の製造方法。

16. 前記拡散源は、スパッタリング法、抵抗加熱法、エレクトロンビーム法の

何れかの方法で真空中で基板表面に蒸着されることを特徴とする請求項 8 から請求項 15 の何れかに記載の光電変換機能素子の製造方法。

17. 前記拡散の熱処理温度は、300℃から700℃であることを特徴とする請求項 8 から請求項 16 の何れかに記載の光電変換機能素子の製造方法。

5 18. 前記熱処理を行う前の前記拡散源の厚さは、1,000 Åから10,000 Å、好ましくは1,500 Åから5,000 Åであることを特徴とする請求項 8 から請求項 17 の何れかに記載の光電変換機能素子の製造方法。

19. 前記拡散源は、前記熱処理終了後に基板表面に所定の厚さで残留することを特徴とする請求項 18 に記載の光電変換機能素子の製造方法。

10 20. 前記拡散源および拡散層の残留する厚さは、100 Å以上、好ましくは300 Å以上であることを特徴とする請求項 18 または請求項 19 に記載の光電変換機能素子の製造方法。

21. 前記拡散源はAlまたはInであり、拡散時間Yと熱処理温度Tとの関係を示す関係式 $Y = 2 \times 10^5 \exp(-0.018T)$ で特定される拡散時間
15 よりも長くなる条件で熱処理されることを特徴とする請求項 17 から請求項 20 の何れかに記載の光電変換機能素子の製造方法。

22. 前記基板は、ZnTeであることを特徴とする請求項 8 から請求項 21 の何れかに記載の光電変換機能素子の製造方法。

23. 周期表第12(2B)族元素および第16(6B)族元素からなる化合物
20 半導体結晶基板を用い、第1の導電型の前記基板を第2の導電型にする元素を含む拡散源を前記基板表面に配置し、当該拡散源に熱処理を施して熱拡散によりpn接合を形成し、前記基板の表裏に電極を形成する光電変換機能素子の製造方法であって、

エッチング後に平坦な面が得られる面方位の基板面に前記拡散源を配置すること
25 とを特徴とする光電変換機能素子の製造方法。

24. 前記基板は、ZnTe, ZnSe, ZnOの何れかであることを特徴とする請求項 23 に記載の光電変換機能素子の製造方法。

25. 前記エッチング後に平坦な面が得られる面方位の基板面は、(111)Zn面、(001)面、または(011)面であることを特徴とする請求項 23 ま

たは請求項 2 4 に記載の光電変換機能素子の製造方法。

2 6 . 前記エッチング後に平坦な面が得られる面方位の基板面は、(1 1 1) Zn 面、(0 0 1) 面、または(0 1 1) 面から1 0 度以内の傾き角度を有することを特徴とする請求項 2 3 または請求項 2 4 に記載の光電変換機能素子の製造方法。

2 7 . 前記拡散源を配置する前に、基板表面を化学的にエッチングすることを特徴とする請求項 2 3 から請求項 2 6 の何れかに記載の光電変換機能素子の製造方法。

2 8 . 前記化学的エッチングは、臭素酸系、または臭素系のエッチャントによるエッチングであることを特徴とする請求項 2 7 に記載の光電変換機能素子の製造方法。

2 9 . 周期表第 1 2 (2 B) 族元素および第 1 6 (6 B) 族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、第 1 の導電型の前記基板を第 2 の導電型にする元素を含む拡散源を基板表面に配置し、当該拡散源に熱処理を施して熱拡散により p n 接合を形成し、前記基板の表裏に電極を形成する光電変換機能素子の製造方法において、

前記拡散源の膜厚を 5 nm から 5 0 nm とすることを特徴とする光電変換機能素子の製造方法。

3 0 . 前記拡散源の膜厚を 5 nm から 2 0 nm とすることを特徴とする請求項 2 9 に記載の光電変換機能素子の製造方法。

3 1 . 前記熱拡散の処理温度は、3 0 0 °C から 5 5 0 °C であることを特徴とする請求項 2 9 または請求項 3 0 に記載の光電変換機能素子の製造方法。

3 2 . 前記熱拡散の処理時間は、前記拡散源が拡散処理終了後に所定の厚さ以上で残留する範囲とすることを特徴とする請求項 2 9 から請求項 3 1 の何れかに記載の光電変換機能素子の製造方法。

3 3 . 前記基板は、ZnTe, ZnSe, ZnO の何れかであることを特徴とする請求項 2 9 から請求項 3 2 の何れかに記載の光電変換機能素子の製造方法。

3 4 . 前記拡散源は、Al, Ga, In、またはそれらの合金であることを特徴とする請求項 2 9 から請求項 3 3 の何れかに記載の光電変換機能素子の製造方法。

35. 周期表第12(2B)族元素および第16(6B)族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、第1の導電型の前記基板を第2の導電型にする元素を含む拡散源を基板表面に配置して、当該拡散源に熱処理を施して熱拡散によりpn接合を形成し、該基板の両面に電極を設けてなる光電変換機能素子であって、

- 5 前記化合物半導体結晶基板は、キャリア濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であることを特徴とする光電変換機能素子。

36. 前記化合物半導体結晶基板は、所定量の周期律表第15(5B)族元素をドーピングして所望のキャリア濃度とされることを特徴とする請求項35に記載の光電変換機能素子。

- 10 37. 前記基板は、ZnTe, ZnSe, ZnOの何れかであることを特徴とする請求項35または請求項36の何れかに記載の光電変換機能素子。

38. 前記拡散源が、Al, GaまたはInあるいはそれらの合金であることを特徴とする請求項35または請求項37に記載の光電変換機能素子。

- 15 39. 周期表第12(2B)族元素および第16(6B)族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、第1の導電型の前記基板を第2の導電型にする元素を含む拡散源を基板表面に配置して、当該拡散源に熱処理を施して拡散によりpn接合を形成し、該基板の両面に電極を設けてなる光電変換機能素子であって、

前記拡散の深さを前記基板の表面から $0.3 \mu\text{m}$ 以上 $2.0 \mu\text{m}$ 以下としたことを特徴とする光電変換機能素子。

- 20 40. 発光中心波長が 550 nm から 570 nm であることを特徴とする請求項39に記載の光電変換機能素子。

41. 前記基板は、ZnTe, ZnSe, ZnOの何れかであることを特徴とする請求項39または請求項40に記載の光電変換機能素子。

- 25 42. 前記拡散源が、Al, GaまたはInあるいはそれらの合金であることを特徴とする請求項39から請求項41の何れかに記載の光電変換機能素子。

43. 周期表第12(2B)族元素および第16(6B)族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、第1の導電型の前記基板を第2の導電型にする元素を含む拡散源を基板表面に配置して、当該拡散源に熱処理を施して熱拡散によりpn接合を形成し、該基板の両面に電極を設けてなる光電変換機能素子であって、

前記pn接合は、拡散後の基板の中央部に部分的に形成されることを特徴とする光電変換機能素子。

44. 前記拡散源は、前記基板の表面において、基板の周縁部から所定距離内側のみに部分的に蒸着され、熱拡散処理後に該拡散源が前記電極の一方として残されていることを特徴とする請求項43記載の光電変換機能素子。

45. 前記基板は、ZnTe, ZnSe, ZnOの何れかであることを特徴とする請求項43または請求項44に記載の光電変換機能素子。

46. 前記拡散源がAl, GaまたはInあるいはそれらの合金であることを特徴とする請求項43から請求項45の何れかに記載の光電変換機能素子。

47. 請求項43から請求項46の何れかに記載の光電変換機能素子の製造方法であって、

前記基板上に、少なくとも該基板を光電変換機能素子のチップに切断する切断手段が通過する部分を覆い、前記拡散源が配置される部分が開口されたマスクを設置し、

該マスクを介して、前記拡散源を部分的に蒸着し、

前記拡散源を熱拡散させてpn接合を形成し、前記基板の表裏に電極を形成した後に、前記マスクによって覆われて前記拡散源が蒸着されなかった部分において、所定の切断手段により光電変換機能素子のチップに切り分けることを特徴とする光電変換機能素子の製造方法。

48. 前記切断手段はダイシングソーであり、前記基板の切断手段が通過する部分は、前記ダイシングソーの刃の幅の2倍以上の幅で形成されることを特徴とする請求項47記載の光電変換機能素子の製造方法。

1 / 3

图 1

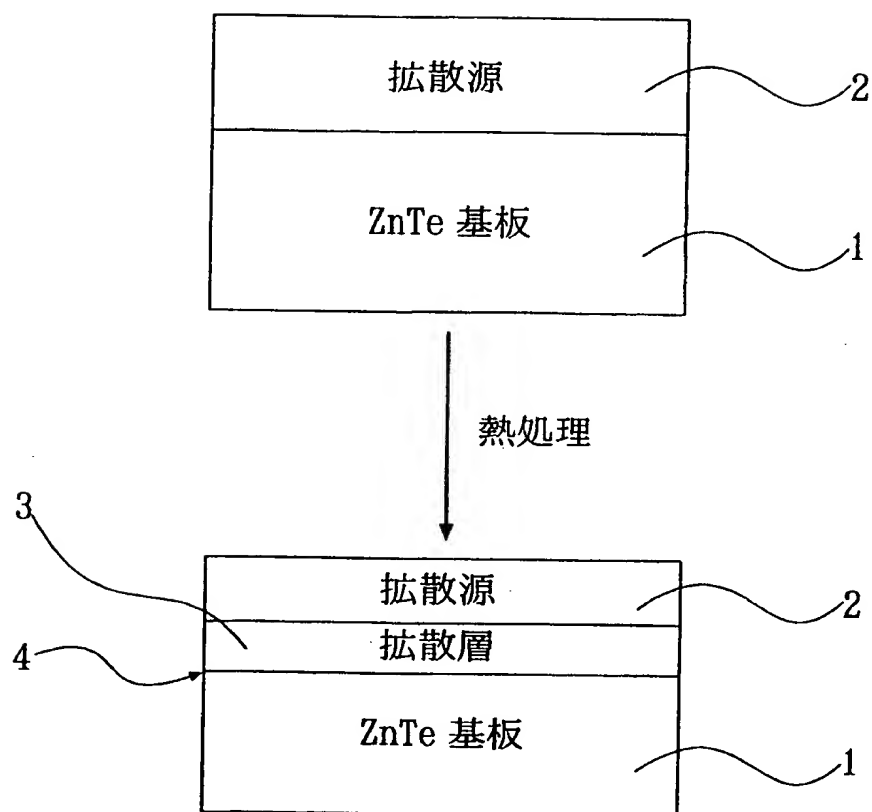
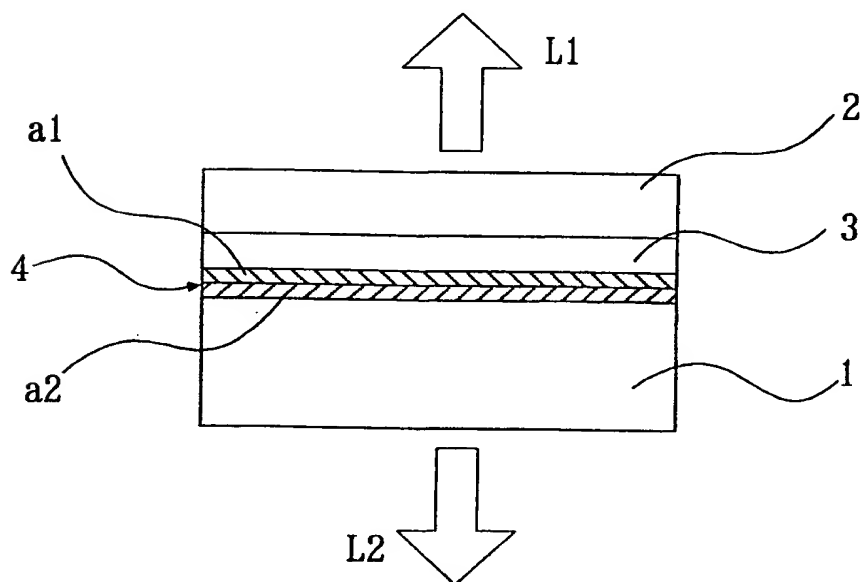


图 2



THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2 / 3

図 3

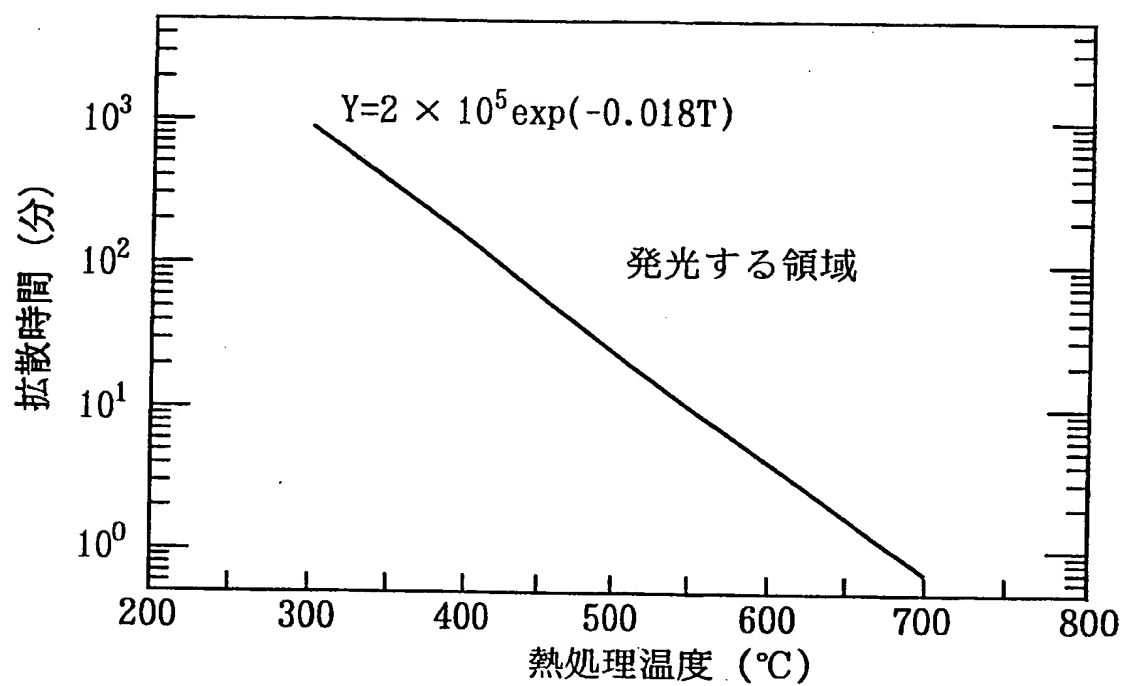
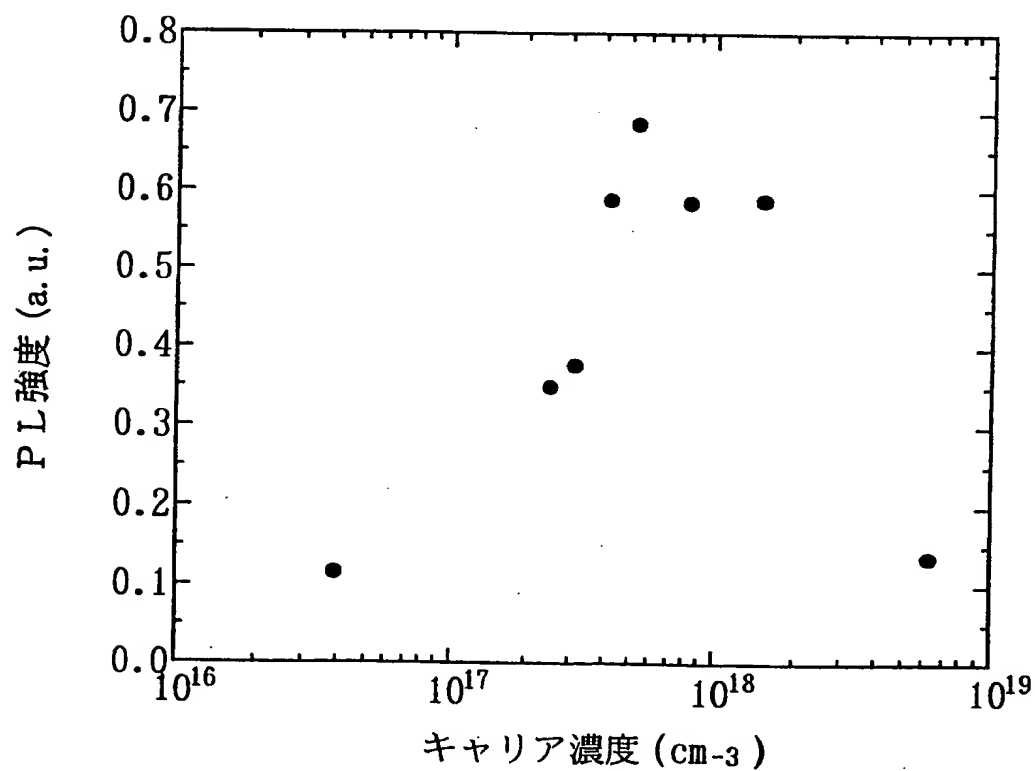
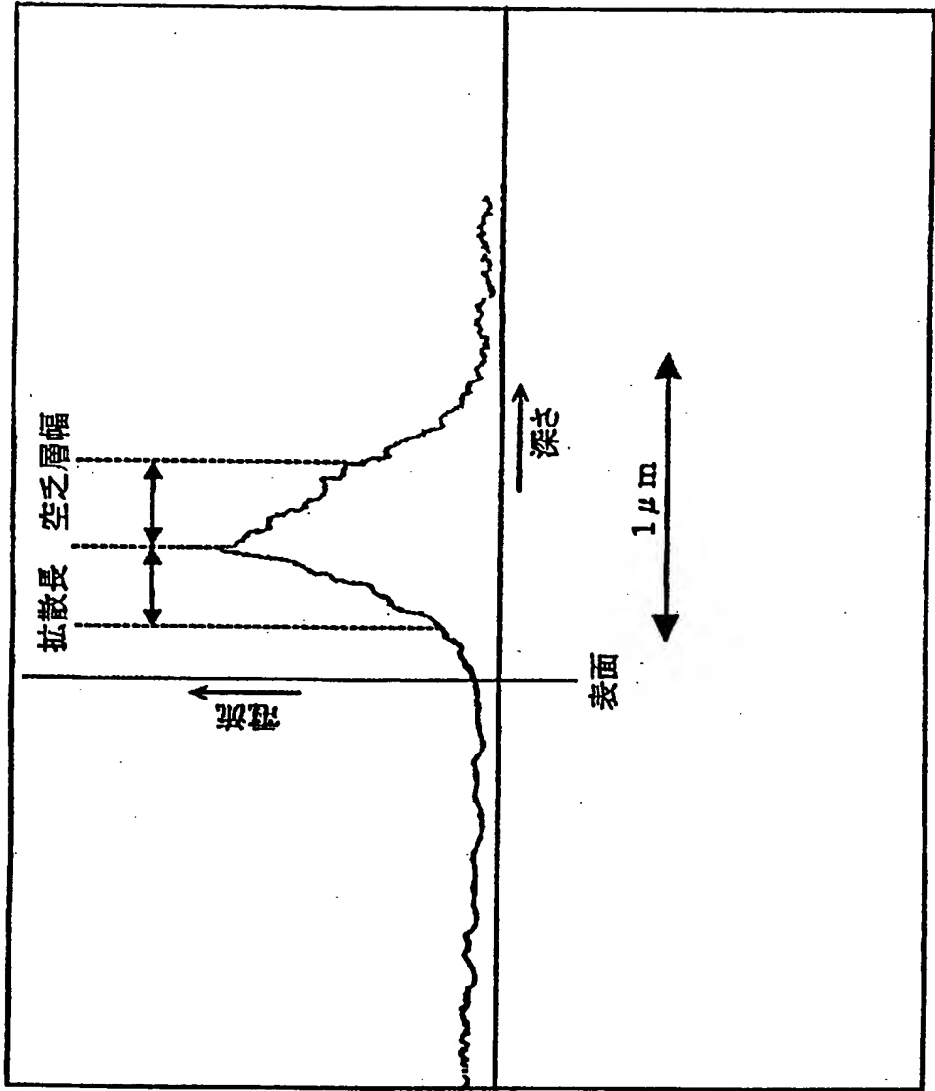


図 4



THIS PAGE BLANK (USPTO)



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00562

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L33/00, 21/322, 21/385, H01S5/327

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L33/00, 21/22-21/24, 21/322, 21/34-21/40,
H01S5/30-5/347

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1965-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 1-169933, A (Nippon Sheet Glass Company, Limited), 05 July, 1989 (05.07.89), page 3, upper left column, lines 11 to 13 (Family: none)	1-7
Y A	US, 4295148, A (Marine et al.), 13 October, 1981 (13.10.81) & GB, 2017404, A DE, 2911011, A JP, 54-130890, A FR, 2420848, A CA, 1138558, A	1-7 8-48
Y A	JP, 61-268079, A (Stanley Electric Co., Ltd.), 27 November, 1986 (27.11.86), page 2, upper right column, line 14 to lower left column, line 9 (Family: none)	1-7 8-48
A	JP, 49-34267, B1 (Hitachi, Ltd.), 12 September, 1974 (12.09.74) (Family: none)	1-48
A	JP, 59-172279, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 28 September, 1984 (28.09.84) (Family: none)	23-28

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
26 April, 2000 (26.04.00)

Date of mailing of the international search report
16 May, 2000 (16.05.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00562

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-224473, A (Semiconductor Research Foundation), 12 August, 1994 (12.08.94), Par. Nos. 0010, 0019 (Family: none)	23-28
A	JP, 9-255499, A (NEC Corporation), 30 September, 1997 (30.09.97), Par. Nos. 0038, 0039 (Family: none)	23-28
Y	JP, 52-144988, A (Tokyo Shibaura Denki K.K.), 02 December, 1977 (02.12.77), Fig. 2 (Family: none)	43-48

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. H01L33/00, 21/322, 21/385, H01S5/327

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. H01L33/00, 21/22-21/24, 21/322, 21/34-21/40,
H01S5/30-5/347

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1965-1996
 日本国公開実用新案公報 1971-2000
 日本国実用新案登録公報 1996-2000
 日本国登録実用新案公報 1994-2000

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 1-169933, A (日本板硝子株式会社) 5.7月.1989 (05.07.89) 第3頁左上欄第11-13行 (ファミリーなし)	1-7
Y A	US, 4295148, A (Marine et al.) 13.10月.1981 (13.10.81) & GB, 2017404, A DE, 2911011, A JP, 54-130890, A FR, 2420848, A	1-7 8-48

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.04.00

国際調査報告の発送日

16.05.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

近藤 幸浩

印

2K

8422

電話番号 03-3581-1101 内線 3253

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	CA, 1138558, A	
Y A	JP, 61-268079, A (スタンレー電気株式会社) 27. 11月. 1986 (27. 11. 86) 第2頁右上欄第14行-左下欄第9行 (ファミリーなし)	1-7 8-48
A	JP, 49-34267, B1 (株式会社日立製作所) 12. 9月. 1974 (12. 09. 74) (ファミリーなし)	1-48
A	JP, 59-172279, A (三洋電機株式会社) 28. 9月. 1984 (28. 09. 84) (ファミリーなし)	23-28
A	JP, 6-224473, A (財団法人半導体研究振興会) 12. 8月. 1994 (12. 08. 94) 段落0010, 0019 (ファミリーなし)	23-28
A	JP, 9-255499, A (日本電気株式会社) 30. 9月. 1997 (30. 09. 97) 段落0038, 0039 (ファミリーなし)	23-28
Y	JP, 52-144988, A (東京芝浦電気株式会社) 2. 12月. 1977 (02. 12. 77) 第2図 (ファミリーなし)	43-48